

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN ANTROPOGÉNICAS EN
POLVOS URBANOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY
MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y RELACIONES
ISOTÓPICAS DE PLOMO**

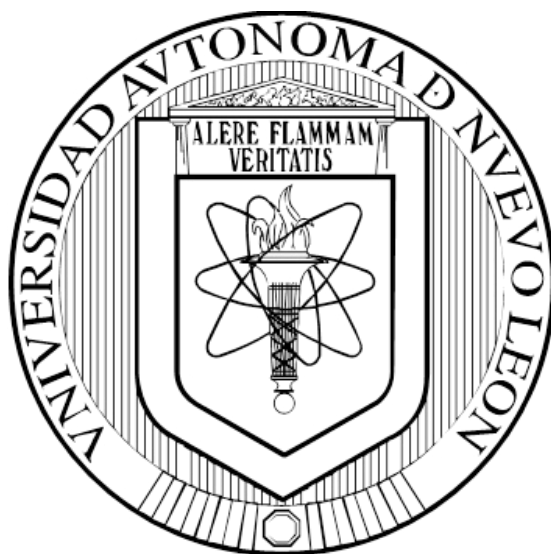
POR

MELISSA LIZETH SALINAS GARCÍA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

JUNIO, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN ANTROPOGÉNICAS EN
POLVOS URBANOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY
MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y RELACIONES
ISOTÓPICAS DE PLOMO

POR

Q.F.B. MELISSA LIZETH SALINAS GARCÍA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

JUNIO, 2017

IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN ANTROPOGÉNICAS EN
POLVOS URBANOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY
MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y RELACIONES
ISOTÓPICAS DE PLOMO

Aprobación de la tesis:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Presidente

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Secretario

Dra. Alcione García González
Vocal

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano
Suplente

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN ANTROPOGÉNICAS EN
POLVOS URBANOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY
MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y RELACIONES
ISOTÓPICAS DE PLOMO

Comité Tutorial:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Director

Dra. Laura Hinojosa Reyes

Co-Directora

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Tutor 1

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Tutor 2

Dra. Alcione García González

Tutor 3



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN □ FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

A QUIEN CORRESPONDA:

Por medio de la presente, nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título “IDENTIFICACIÓN DE FUENTES DE CONTAMINACIÓN ANTROPOGÉNICAS EN POLVOS URBANOS DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY MEDIANTE LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Y RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO” y que fue realizado por la Q.F.B. Melissa Lizeth Salinas García. El trabajo de tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Escuela de Graduados en Ciencias, para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de los Drs. Laura Hinojosa Reyes y Jorge Luis Guzmán Mar.

Durante la realización del trabajo el alumno recibió una beca académica de CONACyT (573023). El trabajo de investigación fue financiado por el Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT-UANL 2015) y proyecto de Ciencia Básica CONACyT con número de registro 177990 concedido al Dr. Jorge Luis Guzmán Mar.

Atentamente

Alere Flammam Veritatis

Monterrey, Nuevo León. Junio de 2017.

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Director de tesis

Dra. Laura Hinojosa Reyes
Co-Director de tesis

RESUMEN

Q.F.B. Melissa Lizeth Salinas García

Fecha de graduación: Junio 2017.

Universidad Autónoma de Nuevo León - Facultad de Ciencias Químicas.

Título de tesis: Identificación de fuentes de contaminación antropogénicas en polvos urbanos del Área Metropolitana de Monterrey mediante la determinación de metales pesados y relaciones isotópicas de plomo.

Número de páginas: 118.

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio:

El presente estudio tuvo como propósito el determinar las concentraciones de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd), así como medir las relaciones isotópicas de plomo ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) en polvos urbanos del Área Metropolitana de Monterrey (AMM) para identificar las fuentes antropogénicas de emisión de estos contaminantes. Se recolectaron veinticinco muestras de polvo urbano mediante el tipo de muestreo sistemático tipo rejilla polar dentro de la ciudad de Monterrey, así como seis muestras representativas en los municipios restantes que conforman el AMM (Guadalupe, San Pedro Garza García, Escobedo, Apodaca, Santa Catarina y García) y cuatro muestras fuera del AMM utilizadas como referencia (Cadereyta-Doctor González, Santiago, Grutas de García y Sabinas Hidalgo) durante el período de Julio-Agosto de 2015. Las muestras fueron digeridas siguiendo la metodología de la EPA 3052 modificado, se determinó la concentración de dichos metales mediante las técnicas de AAS e ICP-MS. En cuanto a las relaciones isotópicas de plomo se evaluaron las condiciones instrumentales en el ICP-MS, se realizaron las correcciones del tiempo muerto, interferencias espectrales y la discriminación de masas, que determinaron la precisión y exactitud en la medición de los isotópos de Pb, para la verificación se utilizó un estándar interno (Talio) y un material de referencia certificado para isotópos de Pb (NIST SRM 981). Se realizaron las mediciones de las relaciones isotópicas de plomo de las 35 muestras de polvo urbano previamente digeridas.

Contribuciones y conclusiones:

Se obtuvieron límites de detección en un rango de 1.6×10^{-7} -0.233 mg/kg en las curvas de calibración de los metales pesados de estudio (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd). En la verificación del método analítico se evaluó la exactitud con el material de referencia certificado para suelo franco arenoso (CRM027-050), donde la concentración obtenida para cada metal pesado se encontró dentro del valor

certificado a un nivel de confianza del 95% y $n = 3$. Los metales pesados que contribuyeron principalmente a la contaminación antropogénica por polvos urbanos en el AMM según los parámetros utilizados para la evaluación de contaminación (índice de geoacumulación y factor de contaminación) fueron el Zn (con rango de concentración de 343.5 a 4472.7 mg/kg) y Cu (se obtuvieron rangos de concentración de 61.8 a 233.1 mg/kg). Más del 90% de las muestras superaron los límites permisibles para suelo agrícola/residencial/comercial según la normativa canadiense (CCME), por lo que se concluye que existe contaminación antropogénica importante por ambos metales en el AMM. Según el coeficiente de correlación de Pearson y las herramientas estadísticas multivariantes utilizadas (PCA y HCA) las fuentes de contaminación antropogénicas por metales pesados en polvos urbanos pudieran estar relacionadas a fuentes de contaminación mixtas (corrosión de partes de automóviles y a las emisiones industriales relacionadas a la industria acerera) y al uso de Pb como aditivo en la gasolina en el pasado. En cuanto a la medición de las relaciones isotópicas de plomo en las muestras de polvo urbano, se aplicaron las correcciones correspondientes (interferencias espectrales con ^{204}Hg , discriminación de masas y corrección del tiempo muerto) a las intensidades obtenidas para cada una de las muestras de polvo urbano, en el que también cabe destacar que se obtuvo una buena precisión en las mediciones (R.S.D. menor al 0.3%). Los rangos de las relaciones isotópicas obtenidas fueron: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 1.136-1.209, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38.665-39.974, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 17.951-18.991 y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 2.417-2.479. Los resultados indicaron que las fuentes de contaminación antropogénica por Pb son debidas a contaminación por origen natural (muestras de un rango de concentración de 0.1-21.8 mg/kg), origen mixto (muestras de un rango de concentración de 55.4-199.3 mg/kg) y origen debido al uso de la gasolina en el pasado (muestras de un rango de concentración >200 mg/kg).

Q.F.B. Melissa Lizeth Salinas García

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Jorge Luis Guzmán Mar por todo el apoyo que me brindó con sus conocimientos, experiencia y la paciencia que me tuvo a lo largo de estos 2 años.

A mi co-directora de tesis, la Dra. Laura Hinojosa Reyes, por todo su apoyo durante la maestría a través de sus conocimientos y consejos que me brindó para mejorar este proyecto.

A mi comité tutorial: Dra. Alcione García, Dra. Ma. Guadalupe Sánchez y Dr. Juan Manuel Alfaro por sus comentarios y sugerencias para mejorar este trabajo de investigación.

Al personal de Centro del Agua para América Latina y el Caribe: QFB. Julio Alejandro Rivera Haro, M.C. Luz Elena Gómez del Campo y el Dr. Jürgen Mahlke por el apoyo brindado al proyecto de investigación.

Al Dr. Adolfo Caballero de la Procuraduría General de Justicia del Estado de Nuevo León, por las facilidades otorgadas para el análisis y tratamiento de las muestras de polvo urbano.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría (573023) y por el apoyo económico al proyecto (Ciencia Básica 177990).

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al Centro del Agua para América Latina y el Caribe del Tecnológico de Monterrey por todas las facilidades para la realización del presente proyecto de investigación.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que me encantaría agradecer su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles de mi vida. Sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Muchas gracias.

DEDICATORIA

A Dios por brindarme la oportunidad terminar en esta etapa importante de mi vida.

Principalmente a mi familia: A mis papás Francisco Javier Salinas Silva y María Hilda García Lozano y a mi hermana Hilda Marisol Salinas García por el amor, apoyo y comprensión que me tuvieron para realizar dicho proyecto.

A mis padres

ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN	18
1.1.	POLVOS URBANOS.....	18
1.2.	METALES PESADOS	19
1.3	contaminación DE SUELO POR METALES PESADOS	20
1.4	RELACIONES ISOTÓPICAS de plomo	21
1.5	MARCO TEÓRICO	23
1.5.1.	MUESTREO	23
1.5.1.1.	MUESTREO SISTEMÁTICO	24
1.5.2	TRATAMIENTO DE MUESTRA.....	26
1.5.3.	CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA CALCULAR LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS. ...	29
1.5.3.1.	FACTOR Y GRADO DE CONTAMINACIÓN (C_F Y C_D).....	29
1.5.3.2.	GRADO DE CONTAMINACIÓN MODIFICADO (MC_D).....	31
1.5.3.3.	ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN (I_{GEO}).....	32
1.5.4.	HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIANTES.....	33
1.5.4.1.	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE PEARSON	33
1.5.4.2.	ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)	35
1.5.4.3.	ANÁLISIS CLÚSTER	36
1.5.5.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)	36
1.5.6.	ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS).....	38
1.5.7.	MEDICIÓN DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO	40
1.5.8.	FACTORES QUE AFECTAN EN LA MEDICIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS	42
1.5.8.1.	FACTORES QUE AFECTAN LA PRECISIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS	42
1.5.8.1.1.	ESTADÍSTICA DEL CONTEO DE IONES	42
1.5.8.1.2.	ESTABILIDAD DEL CONTEO DE IONES.	43
1.5.8.2.	FACTORES QUE AFECTAN LA EXACTITUD DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS	43
1.5.8.2.1.	INTERFERENCIAS ESPECTRALES.....	43
1.5.8.2.2.	TIEMPO MUERTO DEL DETECTOR	44

1.5.8.2.3. DISCRIMINACIÓN DE MASAS	45
II. ANTECEDENTES.....	46
2.1 ESTUDIOS RELACIONADOS CON LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN POLVO URBANO	46
2.2 ESTUDIOS RELACIONADOS CON LA MEDIDA DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO EN POLVO URBANO.....	49
2.3 ANÁLISIS CRÍTICO	52
III. APORTACIÓN CIENTÍFICA	54
IV. HIPÓTESIS.....	54
V. OBJETIVO GENERAL	54
VI. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
VII. METODOLOGÍA	56
7.1 REACTIVOS	56
7.2 MATERIALES Y EQUIPO	57
7.3 OBTENCIÓN DE MUESTRAS DE POLVO URBANO	57
7.4 PREPARACIÓN DE REACTIVOS Y EQUIPOS PARA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS	63
7.5 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO	64
7.5.1. DIGESTIÓN ÁCIDA ASISTIDA POR MICROONDAS.....	64
7.5.2 CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS POR AAS.....	65
7.5.3 CUANTIFICACIÓN DE CD Y V POR ICP-MS	66
7.5.4. MEDICIÓN DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO MEDIANTE ICP-MS	67
7.5.5. EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS. .	69
VIII. RESULTADOS Y discusión	70
8.1. PARÁMETROS ANALÍTICOS EN LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd)	70
8.1.1 TÉCNICA DE AAS	70
8.1.2. TÉCNICA DE ICP-MS.....	71
8.2. EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) en polvo urbano	71
8.2.2. EVALUACIÓN DE La exactitud de Ni MEDIANTE ENRIQUECIMIENTO DE MUESTRAS	72

8.3. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) OBTENIDAS EN LOS SITIOS DE MUESTREO EN EL AMM	74
8.3.1. RESUMEN ESTADÍSTICO DE CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS (ZN, PB, CU, CR, NI, MN, CD Y V) EN POLVOS URBANOS DEL AMM.	76
8.3.2. COMPARACIÓN DE LOS METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS OBTENIDAS EN ESTE ESTUDIO CON OTROS ESTUDIOS REALIZADOS.	78
8.4.1. RESULTADOS DEL FACTOR Y GRADO DE CONTAMINACIÓN	80
8.4.2. RESULTADOS DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN MODIFICADO ..	80
8.4.3. RESULTADOS DEL ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN (I_{GEO}).....	81
8.4.4. EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.....	81
8.5. análisis estadístico de los resultados	83
8.5.1. RESULTADOS DEL COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE PEARSON	83
8.5.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FACTORES Y ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES.	85
8.5.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE CLÚSTER.....	89
8.6. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO	92
8.6.2. VERIFICACIÓN DE LAS MEDICIONES DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO	95
8.6.3. RESULTADOS DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO EN LAS MUESTRAS DE POLVO URBANO.....	96
IX. CONCLUSIONES	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentración promedio de los metales pesados traza en la corteza terrestre...	20
Tabla 2. Límites permisibles de metales pesados en suelo.....	21
Tabla 3. Tipos de muestreo sistemático en suelos según su patrón geométrico.....	25
Tabla 4. Ventajas y desventajas del muestreo sistemático.....	26
Tabla 5. Ventajas y desventajas de la digestión ácida asistida por microondas.....	26
Tabla 6. Métodos de digestión ácida asistida por microondas para suelos.....	28
Tabla 7. Criterios que establecen el factor de contaminación (C_f).....	30
Tabla 8. Criterios establecidos para establecer el grado de contaminación (C_d).....	30
Tabla 9. Criterios que establecen el grado de contaminación modificado (mC_d).....	31
Tabla 10. Las 6 clases del índice de geoacumulación (I_{geo}).....	33
Tabla 11. Correlación lineal entre 2 variables.....	34
Tabla 12. Intervalos típicos de precisión (RSD, %) obtenidos en la medida de relaciones isotópicas utilizando distintos espectrómetros de masas.....	40
Tabla 13. Relaciones isotópicas para Pb y su fuente principal de procedencia.....	41
Tabla 14. Interferencias monoatómicas y poliatómicas del Pb.....	43
Tabla 15. Concentración de metales pesados reportados de las áreas de estudio en la investigación realizada por Duong et al. ($\mu\text{g/g}$).....	46
Tabla 16. Concentración promedio de metales pesados reportados en los estudios realizados por Valdez et al. (mg/kg).....	47
Tabla 17. Concentración promedio de los metales pesados en la ciudad de Shenyang (mg/kg).....	48
Tabla 18. Concentraciones promedio de los metales pesados (Cd, Zn, As, Cr y Ni) del estudio realizado por Wijaya et al. (mg/kg).....	49
Tabla 19. Resultados de las relaciones isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) del estudio realizado por Wijaya et al.....	50
Tabla 20. Parámetros meteorológicos del AMM durante el muestreo de los polvos urbanos (Julio-Agosto 2015).....	58
Tabla 21. Detalles de los sitios de muestreo del AMM.....	59
Tabla 22. Puntos de muestreo de los municipios incorporados al AMM.....	61
Tabla 23. Puntos de muestreo de las zonas no afectadas por la contaminación del AMM.....	62
Tabla 24. Programa de digestión empleado para las muestras: 0.25 g de muestra, 4 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc.}}$, 1.5 mL de $\text{HF}_{\text{conc.}}$ y 2 mL de H_2O_2 al 30%.....	65
Tabla 25. Condiciones para la determinación de los metales pesados (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn y Ni) por la técnica de AAS.....	65
Tabla 26. Condiciones de operación del ICP-MS para la determinación de concentraciones totales de Cd y V.....	67
Tabla 27. Condiciones de operación del ICP-MS para la cuantificación de las relaciones isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).....	68
Tabla 28. Valores certificados del material de referencia certificado para suelo franco arenoso CRM 027-050 (119).....	69
Tabla 29. Parámetros analíticos para la determinación de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Mn) por AAS.....	70
Tabla 30. Parámetros analíticos para la determinación de Cd y V por ICP-MS.....	71

Tabla 31. Resultados obtenidos del contenido de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Mn) en el material de referencia certificado (CRM027-050) en AAS obtenidos después de digestión ácida.....	72
Tabla 32. Resultados obtenidos del contenido de Cd y V en el material de referencia certificado (CRM027-050) por ICP-MS después de digestión ácida.	72
Tabla 33. Porcentaje de recuperación obtenidos de las muestras de suelo enriquecidas con Ni.....	73
Tabla 34. Resumen estadístico de la concentración de los metales pesados de los 31 sitios de muestreo del AMM junto con sus valores de fondo.....	77
Tabla 35. Comparación de la concentración promedio de los metales pesados medidos en este estudio con otras ciudades (mg/kg).	79
Tabla 36. Resultados del factor de contaminación (C_f^i) de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) de los polvos urbanos del AMM.	80
Tabla 37. Índices de geoacumulación (I_{geo}) de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) en los polvos urbanos dentro del AMM.	81
Tabla 38. Comparación de los índices de geoacumulación (I_{geo}) de los metales pesados de este estudio con otras ciudades.	82
Tabla 39. Coeficiente de correlación de Pearson para las concentraciones de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) de los polvos urbanos del AMM.	83
Tabla 40. Fuentes de contaminación antropogénica descritas en la literatura para los metales pesados correlacionados en polvos urbanos.	84
Tabla 41. Matriz del componente rotado de los datos de los metales pesados provenientes de los polvos urbanos del AMM (n = 31, los valores >0.6 son marcados en negritas).	86
Tabla 42. Información del análisis de clúster (CA) de los sitios de muestreo.	90
Tabla 43. Comparación de los valores de K de los algoritmos lineal y exponencial usados para el cálculo de discriminación de masas analizando material de referencia isotópico NIST 981 (20 µg/L) y ^{205}Tl (10 µg/L) como estándar interno.	93
Tabla 44. Resultados obtenidos de la medición de las relaciones isotópicas de Pb (NIST 981) junto con sus valores certificados.....	95
Tabla 45. Relaciones isotópicas de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y concentraciones totales de Pb de las muestras de polvo urbano.	96
Tabla 46. Relaciones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para determinar fuentes de contaminación antropogénicas del AMM.....	97
Tabla 47. Concentraciones de los metales pesados obtenidos en los veinticinco sitios de muestreo dentro del AMM (mg/kg).	114
Tabla 48. Concentraciones de los metales pesados obtenidos en los sitios de muestreo libres de contaminación (mg/kg).....	117

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Patrones más importantes que pueden ser usados en el muestreo sistemático: a) rejilla rectangular, b) rejilla circular o polar.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2. Tipos de correlación: (a) correlación positiva: conforme los valores de X aumentan, también aumentan los valores de Y. (b) Correlación negativa: cuando se incrementan los valores de la variable independiente, los valores de la dependiente disminuyen. (c) No hay correlación entre las variables X y Y.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3. Componentes básicos del espectrofotómetro de absorción atómica.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4. Componentes básicos del equipo de ICP-MS.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 5. Sitios donde se colectaron las muestras de polvo urbano dentro del AMM.</i>	<i>58</i>
Figura 6. <i>Sitios donde se colectaron las muestras de polvo urbano de los municipios del AMM.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 7. Concentración de los sitios de muestreo del AMM (mg/kg).</i>	<i>75</i>
<i>Figura 8. Concentraciones de los metales pesados obtenidos en los puntos de muestreo de las zonas no afectadas por la contaminación (mg/kg).....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 9. Gráfico de componentes en espacio rotado de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 10. Gráfica de ponderaciones obtenidas de los 31 sitios de muestreo con tres variables (variable 1: Cu, Ni, Cr y Cd; variable 2: Mn y Zn; variable 3: V; variable 4: Pb)..</i>	<i>89</i>
Figura 11. <i>Dendrograma del análisis de clúster usando el método de Ward de los 31 sitios de muestreo (observaciones) dentro del AMM.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 12. Cálculo del tiempo muerto óptimo para $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a diferentes rangos de tiempo muerto del detector usando 7 concentraciones diferentes de Pb.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 13. Diagrama de relación isotópica $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ contra concentración Pb.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 14. Diagrama de las relaciones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ contra $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.</i>	<i>99</i>

ABREVIACIONES

U.S. Environmental Protection Agency	U.S. EPA
Canadian Environmental Quality Guidelines	CCME
Área Metropolitana de Monterrey	AMM
Organización Mundial de la Salud	OMS
Concentrado	Conc.
peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂
Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo	ICP-MS
Espectroscopia de absorción atómica	AAS
grados centígrados o grados Celsius	°C
grados Kelvin	°K
Espectrometría de emisión óptica acoplada inductivamente a un plasma	ICP-OES
Espectrometría de masas con analizador de masas tipo cuadrupolo	ICP-QMS
Espectrometría de masas con analizador de masas de doble enfoque	ICP-SFMS
Espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo	ICP-TOF-MS
Espectrometría de masas con analizador de masas tipo ionización térmica	TIMS
Espectrometría de masas con analizador de masas de alta resolución	ICP-HRMS
Desviación estándar relativa	RSD
Tiempo de vida media	T _{1/2}
Relación masa carga	m/z
Volumen/Volumen	v/v
Grado de contaminación	C _d
Índice de contaminación	PI
Espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito	GFAAS
Aseguramiento de la calidad	QA
Control de calidad	QC
Factor de enriquecimiento	EF
nanosegundos	ns
Análisis de componentes principales	PCA
Análisis clúster	CA
Grado de contaminación modificado	mC _d
Índice de geoacumulación	I _{geo}
Kilowatts sobre metro cuadrado	kW/m ²
Límite de detección	LOD
Límite de cuantificación	LOQ

Revoluciones por minuto	r.p.m.
miliamperios	mA
Absorbancia	A
Intensidad	I
Intervalo de confianza	I.C.
Coeficiente de correlación de Pearson	r
Coeficiente de variación	C.V.%
Factor de contaminación	C_i^f
Análisis clúster jerárquico	HCA
Análisis de factores	FA

I. INTRODUCCIÓN

1.1.POLVOS URBANOS

El material sólido producido de diversas fuentes, que entra a la atmósfera por diversas formas (gases, partículas, aerosoles, evaporación de líquidos, evaporación de solventes disueltos del agua o por erosión del suelo debida al viento) y es depositado sobre la superficie de la Tierra es llamado polvo. Las partículas del polvo que se depositan en el suelo y se acumulan a lo largo de las calles son llamados partículas de polvos urbanos (1-3). El polvo urbano se origina por diversas fuentes: De Miguel *et al.* (1997) (4) clasifica el origen del polvo urbano en las siguientes categorías:

- 1) Origen natural (caracterizada por la presencia de elementos “naturales”: Ga, La, Mn, Sr, Th e Y): el origen de la contaminación por elementos de origen “natural” parece situarse en las partículas del suelo. Las partículas del suelo son incorporadas a través del proceso de re-suspensión hacia el polvo urbano de la ciudad. La concentración de los elementos naturales en el polvo urbano depende principalmente del material geológico de donde provienen los suelos urbanos.
- 2) Origen antropogénico (caracterizado por la presencia de elementos “urbanos”: Ba, Cd, Co, Cu, Mg, Pb, Sb, Ti y Zn): las fuentes antropogénicas de contaminación por elementos “urbanos” son el tráfico vehicular, construcción o remodelación de edificios, el desgaste y corrosión de materiales de construcción, plantas industriales e incineración de desechos. El origen de estos elementos traza (excluyendo el Pb) se sitúa principalmente en compuestos que se usan como aditivos en aceites, lubricantes y combustibles de diésel, así como el desgaste de metales causados por los productos de oxidación de los aceites lubricantes. Los metales involucrados en el proceso de galvanizado son expuestos a la

atmósfera, por lo cual los hace responsables de la alta concentración de Zn y Cd que se encuentran en los polvos urbanos de las ciudades.

- 3) Orígenes mixtos (caracterizado por los elementos: Ca, Cs, Fe, Mo, Ni, Rb, Sr y U): Los elementos que tienen fuente de contaminación de origen tanto antropogénico como natural, sufren cambios de sus fuentes originales de contaminación.

Cabe destacar que el polvo urbano no permanece depositado en un lugar por mucho tiempo. El polvo urbano es fácilmente re-suspendido en la atmósfera, donde contribuye una cantidad importante de elementos traza. La lluvia también influye significativamente en la composición de los sólidos disueltos en las escorrentías callejeras, por lo que los elementos traza son suspendidos por ser receptores de los cuerpos de agua (5).

1.2.METALES PESADOS

El término “metal pesado” se emplea para un grupo de metales y metaloides que tienen densidad mayor a 5 g/cm^3 los cuales contemplan los metales de transición, tales como Pb, Cd y Hg, que son altamente tóxicos. Algunos de los metales pesados son tóxicos, inclusive en concentraciones pequeñas (por ejemplo: Be, Cd, Hg, Pb, Sb y Ti). Dentro de los metales pesados también se encuentra un grupo de elementos con carácter esencial para plantas y animales, y por lo tanto necesitan estar presentes en estos sistemas en concentraciones adecuadas (por ejemplo: As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn). Estos elementos se les conoce como “metales traza” (6, 7).

Por otro lado, desde el punto de vista geoquímico, los elementos traza son metales que no exceden del 0.1% de la composición de las rocas (por ejemplo: Cu, Cr, F, Fe, Mo, Ni, Se, Zn, As, Cd, Hg, Pb) (8). Sus concentraciones promedio en la corteza terrestre se muestran en la **Tabla 1** (6, 9-14):

Tabla 1. Concentración promedio de los metales pesados traza en la corteza terrestre.

Elemento	Concentración (mg/kg)
Zinc	55
Plomo	14.8
Cobre	60
Cromo	100
Níquel	80
Manganeso	950
Cadmio	0.2
Vanadio	135

1.3 CONTAMINACIÓN DE SUELO POR METALES PESADOS

En décadas recientes, se ha puesto más atención a la contaminación por metales pesados en polvos urbanos. Los metales pesados como zinc (Zn), plomo (Pb), cobre (Cu), antimonio (Sb) y cadmio (Cd) constituyen un riesgo considerable para la salud humana y los ecosistemas debido a su toxicidad (15).

La mayor parte de la contaminación por metales pesados en suelo y en polvos que rodean las áreas urbanas es ocasionada por fuentes antropogénicas. Estos metales pueden acumularse en los suelos de la deposición atmosférica por sedimentación, impactación e intercepción (16, 17).

En condiciones ambientales adversas, el polvo urbano con alta concentración de metales pesados es un riesgo particular para los seres humanos y puede ser ingerido de manera directa e indirecta: la exposición directa se produce por inhalación e ingestión mientras que la exposición indirecta se da por el contacto con la piel expuesta y por ingestión accidental.

La exposición crónica a los metales pesados ocasiona diversos daños al organismo tales como la toxicidad aguda y crónica al sistema nervioso central y

periférico, modifica la composición de la sangre, hace daño a diversos órganos del cuerpo humano tales como a los pulmones, riñones, hígado y en casos más graves, las concentraciones altas de metales pesados puede ocasionar la muerte (18, 19).

Los metales pesados encontrados en suelos en orden de abundancia son: Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu, y Hg (20). Diferentes organizaciones nacionales e internacionales han establecido límites permisibles para estos elementos en suelo de aplicación agrícola/residencial/comercial con el objetivo de evaluar el grado de contaminación existente (**Tabla 2**) (21-23):

Tabla 2. Límites permisibles de metales pesados en suelo.

Elemento	Límite permisible (mg/kg)
Zinc	200***
Plomo	400*
Cobre	63***
Cromo total	210**
Manganeso	1800**
Cadmio	37*
Vanadio	78*
Níquel	1600*

*NOM-147-SERMARNAT/SSA-1 2004 para suelo de uso agrícola/residencial/comercial.

**U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) para suelo residencial.

***Canadian Environmental Quality Guidelines (CCME) en Canadá para suelo agrícola/residencial.

1.4 RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO

El Pb forma parte de los constituyentes naturales de la corteza terrestre y es comúnmente encontrado en suelos, plantas y agua a niveles traza (24). Las fuentes antropogénicas son originadas por su aplicación en la manufactura de baterías de almacenamiento, soldaduras, cubiertas de cables, municiones,

fontanería y pigmentos (25). El Pb fue altamente usado como aditivo de gasolinas, pero debido a la importante fuente de contaminación que representaba para los sitios urbanos, se ha restringido su uso en las últimas dos décadas; por otro lado, la industrialización también ha dado lugar a un incremento en la quema de carbón y a las actividades industriales, que también contribuyen a las emisiones antropogénicas de Pb (26).

El Pb causa importantes daños a la salud humana, por ejemplo: la exposición a bajos niveles de Pb puede ser nocivo en los sistemas enzimáticos, cerebro y en la producción de sangre; y su exposición a altos niveles, pudiera estar relacionado a problemas relacionados con la inteligencia y comportamiento de los niños. La exposición de Pb a largo plazo incrementa la probabilidad de tener problemas en el desarrollo mental (27, 28).

La contaminación por este metal en ambientes urbanos ha causado preocupación en los últimos años. En diferentes ciudades de México, se han encontrado altas concentraciones de Pb en suelos urbanos, relacionados principalmente a la carga vehicular (29). Por ejemplo en la Ciudad de México, Morton *et al.* (2009) encontraron valores que alcanzaban hasta los 452 mg/kg (30) y en el AMM de hasta 612 mg/kg en los estudios realizados por Valdez *et al.* en el 2011 (31), siendo el límite marcado por la NOM-147-SERMARNAT/SSA-1 2004 de 400 mg/kg (21).

Los estudios de relaciones isotópicas de elementos traza en muestras como polvos urbanos, los sedimentos y las partículas atmosféricas proveen información extra sobre el destino u origen de dichos elementos específicos (18, 32, 33). Las relaciones isotópicas aplicado a Pb representan una poderosa herramienta para interpretar estudios de los fenómenos químicos de los suelos (34) y por lo tanto la posibilidad de localizar la fuente de origen, transporte y destino final de este contaminante en el ambiente (35)

El impacto de la contaminación por metales pesados se ha asociado al crecimiento industrial y a la carga vehicular, el cual han creado un problema ambiental potencial en ciudades como el Área Metropolitana de Monterrey (AMM), que es la segunda ciudad más importante de México. Además que el AMM es considerada actualmente como la ciudad con peor calidad del aire del país según el reporte realizado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) del año 2016 (36).

El conocimiento de la concentración de los metales traza en polvos urbanos no es suficiente realizar una evaluación precisa de las fuentes de contaminación. La medición de las relaciones isotópicas de Pb se han introducido como “huella dactilare” para identificar las fuentes de contaminación ambiental. La composición isotópica de Pb en suelos refleja la mezcla de las fuentes de contaminación y la distribución de la fuente puede ser cuantificada porque las fuentes potenciales de Pb tienen relaciones isotópicas distintas. Por las razones anteriormente descritas, el estudio de las relaciones isotópicas de Pb también es una herramienta útil para rastrear las fuentes de contaminación en polvos urbanos (35, 37).

A raíz de esta problemática, es importante estudiar las fuentes de contaminación antropogénicas por metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) en conjunto con la medición de las relaciones isotópicas de Pb en polvos urbanos dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM).

1.5 MARCO TEÓRICO

1.5.1. MUESTREO

El muestreo incluye la toma del material que forma el suelo de modo tal que tenga en cuenta la variabilidad del mismo, el manejo, transporte, tratamiento de la muestra y la toma de fracciones para las determinaciones analíticas concretas. El muestreo de suelos es la etapa previa al análisis y determinación de contaminantes. Es probablemente la fase más importante para la obtención de

datos analíticos que puedan considerarse confiables para determinar el grado y tipo de contaminación.

Entre los factores más importantes que deben considerarse durante la elaboración o diseño de un plan de muestreo se encuentran los siguientes: plan de muestreo, parámetros de interés a evaluar, identificación del sitio, duración del estudio y frecuencia del muestreo, número de muestras, tipo de muestra, muestra control y testigo, colección de muestras, mediciones de campo y conservación de muestras.

También otro factor importante a tomar en cuenta en el muestreo, es que debe ser *representativo*, es decir, que una muestra o grupo de muestras refleje con precisión la concentración y estado de cualquier componente en un determinado lugar y tiempo. Los resultados obtenidos de las muestras representativas deben mostrar las variaciones de los contaminantes y sus concentraciones. (38, 39)

La técnica del muestreo a aplicar depende del objetivo del estudio, de las condiciones relacionadas a la composición del suelo como las meteorológicas, geológicas e hidrogeológicas en el sitio, la profundidad y la accesibilidad de la contaminación en estudio, y de los requerimientos analíticos sobre la cantidad y calidad de las muestras (9). Para el muestreo de polvos urbanos se emplea comúnmente el método de muestreo sistemático (31, 40) del que se describe en detalle el modo de operación.

1.5.1.1. MUESTREO SISTEMÁTICO

El muestreo sistemático es una herramienta que puede utilizarse para reducir la variabilidad de las muestras debido a que sigue un patrón geométrico específico. Este método consiste en ubicar las muestras en un patrón regular en toda la zona de estudio; puede realizarse a partir de un punto determinado al azar, a partir del cual se establece cierta distancia para ubicar los demás puntos (a distancias uniformes entre sí). Este tipo de muestreo puede realizarse por distintos tipos de

rejilla, las más importantes son la rejilla rectangular y polar (**Figura 1**) siendo descritos en la **Tabla 3**. El muestreo sistemático puede llevarse a cabo en superficies de cualquier tamaño, dado que las muestras pueden ubicarse de acuerdo con las dimensiones y forma del terreno, es decir, la distancia equidistante entre los puntos de muestreo puede ser de unos centímetros, metros o hasta kilómetros, lo cual depende del tipo de estudio que se esté realizando (9, 39).

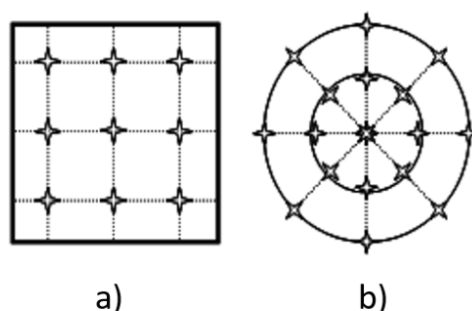


Figura 1. Patrones más importantes que pueden ser usados en el muestreo sistemático: a) rejilla rectangular, b) rejilla circular o polar.

Tabla 3. Tipos de muestreo sistemático en suelos según su patrón geométrico.

Patrón geométrico	Descripción
Rectangular	En el plano se trazan rejillas con líneas paralelas y perpendiculares equidistantes, permitiendo que todas las celdas tengan las mismas dimensiones. El tamaño de las celdas depende del detalle requerido, entre más detalle se requiera las celdas son más pequeñas. Se marca un punto en cada celda, ya sea al centro o en las intersecciones, pero en todas las celdas los puntos deben quedar en el mismo lugar.
Circular o polar	Es de utilidad para delimitar zonas contaminadas. Para determinar la influencia se trazan círculos concéntricos, cuya separación es función del detalle que se requiera. Se trazan líneas rectas considerando los ocho puntos cardinales principales y se ubican los puntos de muestreo en las intersecciones. Se espera que con esta rejilla las mayores concentraciones de contaminantes se ubiquen en el centro.

Las ventajas y desventajas del muestreo sistemático se muestran en la **Tabla 4** (41):

Tabla 4. Ventajas y desventajas del muestreo sistemático.

Ventajas	Desventajas
✓ Asegura que la población de muestras está representada en forma total y uniforme	✓ Asume que hay correlación entre las muestras cercanas
✓ No requiere de conocimiento previo del sitio o población de muestras	✓ Se tiene que asegurar que el patrón de la red no coincida con el del parámetro a medir y esto podría asegurarse teniendo conocimiento previo de los sitios de muestreo que abarcaría el patrón de la red (por ejemplo: si son sitios ubicados cerca de industrias o sólo de tráfico vehicular, etcétera).
✓ Fácil de interpolar y configurar entre muestras	
✓ Ideal para obtener volúmenes de material contaminado	

1.5.2 TRATAMIENTO DE MUESTRA

La preparación de la muestra juega un papel esencial para el procedimiento analítico, especialmente en el análisis de muestras sólidas. Muchos de los instrumentos analíticos son incapaces de tratar directamente las matrices, especialmente en unas tan complejas como lo son el suelo, los polvos urbanos y los sedimentos (42, 43). La digestión de la muestra es un procedimiento necesario antes de determinar la concentración total de metales pesados (44, 45). Desde hace unas décadas, la digestión ácida asistida por microondas se volvió popular y es un procedimiento ampliamente usado (46). La digestión ácida asistida por microondas presenta las siguientes ventajas y desventajas (**Tabla 5**) (47-50).

Tabla 5. Ventajas y desventajas de la digestión ácida asistida por microondas

Ventajas	Desventajas
✓ Reduce el tiempo de digestión, contaminación y pérdida de especies volátiles	✓ Las altas presiones manejadas en los sistemas de microondas pueden ocasionar explosión por los riesgos derivados de la generación de hidrógeno durante la digestión ácida.
✓ Se requieren menor cantidad de ácidos y por ende, se requiere menos muestra para el proceso	✓ Alto costo del equipo: requiere el uso de sensores y sistemas de seguridad bajo presión que deben ser diseñadas de una manera más sofisticada, por lo que hace más cara que otros métodos de digestión.
✓ Más seguridad en el modo de operación	✓ Puede haber limitaciones en cuanto al peso de la muestra requerido porque depende de la estabilidad y las reacciones que pasa en el sistema. Se recomienda menos de 1 g para muestras inorgánicas y menos de 0.5 g para muestras orgánicas. Si se excede la cantidad recomendada para ambos tipos de muestra puede producirse mucha reacción de gas y se podría exceder el límite de presión de los recipientes.
✓ Produce resultados más reproducibles y controlados que el método de calentamiento convencional	✓ El uso de vasos de teflón para llevar a cabo la digestión puede generar efectos de memoria para análisis posteriores.

Diferentes mezclas de ácidos han sido usadas en la digestión por microondas, tales como: HNO_3 , HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 y H_2O_2 . Muchos de éstos compuestos son tóxicos y peligrosos si no son manejados de manera adecuada, en especial el HF , que puede atacar la cristalería y producir daños en la antorcha de equipos analíticos tales como Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) o Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS); su uso no es recomendado en análisis de rutina, pero este problema puede ser evitado usando una pequeña cantidad de HF con una adición de disolución de H_3BO_3 saturada para quitar el exceso de HF , así mismo se recomienda la dilución de muestras antes del análisis (43, 51).

Hay varios métodos oficiales establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) en el que emplean

diferentes mezclas de ácidos y procedimientos de digestión por microondas, los cuales son descritos en la **Tabla 6** (52).

Tabla 6. Métodos de digestión ácida asistida por microondas para suelos

Método	Sistema de microondas	Muestra representativa	Ácidos utilizados	Rampa de calentamiento	Digestión
US-EPA 3050B(53, 54)	Vaso abierto bajo presión atmosférica	*1-2 g (peso húmedo) *1 g (peso seco)	*10 mL de HNO ₃ Adiciones sucesivas: *5 mL HNO ₃ conc. *10 mL máx. de H ₂ O ₂ 30% *15 mL HCl	Calentamiento de la muestra a 95±5°C por 2 min	5 min de digestión a 95±5°C sin ebullición.
US-EPA 3051A(55)	Vaso cerrado bajo presión y temperatura controlada	*Suelo: <0.25 g *Suelo: <0.5 g	*9±0.1 mL HNO ₃ conc. *Se puede emplear de manera opcional 3±0.1 mL HCl conc.	175±5°C en aproximadamente 5.5±0.25 min	175±5°C por 4.5 min
US-EPA 3052(56)	Vaso cerrado bajo presión y temperatura controlada	0.5 g	*9mL HNO ₃ *3mL HF	180±5°C en aproximadamente menos de 5 min.	180±5°C por 9.5 min

Para la determinación de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn) en suelos se han empleado varias mezclas de ácidos como: HNO₃ por Chirenje *et al.* (57) , HNO₃/HF por Falciani *et al.* (58); HClO₄/HNO₃ en los estudios realizados por Melakuet *al.* (59), HF/HCl/HNO₃ en los estudios realizados por Betinelli *et al.* (52), HNO₃/H₂O₂ en los estudios realizados por Rusjan *et al.* (60), entre otros. Aquí cabe resaltar que la digestión completa de la muestra es requerida para conseguir resultados exactos y reproducibles, pero no existe un consenso en cuanto al procedimiento más adecuado para un determinado tipo de suelo, dejando a opción la selección de cualquier procedimiento y correr el riesgo de obtener recuperaciones no cuantitativas de los metales de estudio (47, 61).

1.5.3. CRITERIOS DE EVALUACIÓN PARA CALCULAR LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS.

La evaluación del riesgo ecológico debe cumplir con varias condiciones que son accesibles a la predicción y medida, además de ser susceptibles a los peligros de sitios de desechos peligrosos que representan una amenaza para la salud humana y el medio ambiente (62). Una serie de indicadores que se describen en la literatura han sido diseñados para determinar la calidad de suelos (63), tales como: el factor y grado de contaminación (C_f^i y C_d), el grado de contaminación modificado (mC_d) y el índice de geoacumulación (I_{geo}) que son detallados en la sección 1.5.3.1, 1.5.3.2. y 1.5.3.3., respectivamente.

1.5.3.1. FACTOR Y GRADO DE CONTAMINACIÓN (C_f^i Y C_d)

Uno de los parámetros que permite determinar cuál es la contribución de cada contaminante en los suelos es el factor de contaminación (C_f^i), que fue establecido por Hakanson en 1980 (17, 62, 64). El C_f^i es definido como la relación entre la concentración promedio del metal pesado de interés y los valores de fondo (establecidos por el área de estudio) de ese mismo metal pesado a estudiar. El factor de contaminación es expresado en la **Ecuación 1**:

$$C_f^i = \frac{C_n}{B_n}$$

Ecuación 1

Donde:

C_f^i = factor de contaminación.

C_n = concentración de cada metal pesado a estudiar.

B_n = concentración de fondo cada metal pesado a estudiar.

El siguiente criterio se usa para describir el factor de contaminación de los contaminantes de estudio (**Tabla 7**) (62):

Tabla 7. Criterios que establecen el factor de contaminación (C_f^i)

Valores	Criterio
$C_f^i < 1$	factor de contaminación bajo (indica la baja contaminación de la sustancia en cuestión)
$1 \leq C_f^i < 3$:	factor de contaminación moderado
$3 \leq C_f^i < 6$	factor de contaminación considerable
$C_f^i \geq 6$	factor de contaminación muy alto

El grado de contaminación (C_d), también establecido por Hakanson en 1980 (62), es un parámetro que sirve para evaluar los niveles de contaminación por metales pesados en las ciudades. El C_d es considerado como la sumatoria de los factores de contaminación (C_f^i) de los metales pesados considerados. Es definido por la **Ecuación 2**.

$$C_d = \sum C_f^i$$

Ecuación 2

Donde:

C_f^i =factor de contaminación.

De acuerdo a la literatura, la variación de C_d puede ser definida como (**Tabla 8**) (62):

Tabla 8. Criterios establecidos para establecer el grado de contaminación (C_d)

Valores	Criterio
$C_d < 8$	Bajo grado de contaminación
$8 \leq C_d < 16$	Grado de contaminación moderado
$16 \leq C_d < 32$	Alto grado de contaminación
$C_d \geq 32$	Grado de contaminación muy alto

1.5.3.2. GRADO DE CONTAMINACIÓN MODIFICADO (mC_d)

Dado que el cálculo del grado de contaminación propuesto por Hakanson (62) presenta una limitación muy importante en cuanto al número de metales pesados que se pueden considerar para realizar un cálculo correcto del grado de contaminación (C_d), Abraham, en el 2007 (65), presentó una fórmula modificada y generalizada de la ecuación establecida por Hakanson en 1980 para el cálculo del grado de contaminación global para cualquier sitio de estudio, éste término se expresa como el grado de contaminación modificado (mC_d) y la fórmula se expresa en la **Ecuación 3**:

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n}$$

Ecuación 3

Donde:

n = número de elementos analizados

i = número de elementos (o contaminantes)

C_f^i = Factor de contaminación.

Usando esta fórmula generalizada, el mC_d permite la incorporación de varios metales como el estudio lo requiera sin ningún número límite de elementos o contaminantes. Para la clasificación o descripción del grado de contaminación modificado (mC_d), se establecieron los siguientes criterios (**Tabla 9**).

Tabla 9. Criterios que establecen el grado de contaminación modificado (mC_d)

Valores	Criterio
$mC_d < 1.5$	Nula o bajo grado de contaminación
$1.5 \leq mC_d < 2$	Bajo grado de contaminación
$2 \leq mC_d < 4$	Grado de contaminación moderado

$4 \leq mC_d < 8$	Alto grado de contaminación
$8 \leq mC_d < 16$	Grado de contaminación muy alto
$16 \leq mC_d < 32$	Grado de contaminación extremadamente alto
$mC_d \geq 32$	Grado de contaminación ultra alto

1.5.3.3. ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN (I_{GEO})

El índice de geoacumulación (I_{geo}) fue introducido por Müller en 1969 (66) y ha sido ampliamente usado en muchos estudios de metales traza. El I_{geo} fue originalmente usado para clasificar sedimentos, pero también ha sido aplicado exitosamente para clasificar la contaminación por metales pesados en los polvos urbanos (67). El índice de geoacumulación se expresa en la **Ecuación 4**:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

Ecuación 4

Donde:

C_n = la concentración medida del elemento en polvo urbano

B_n = el valor geoquímico de fondo en el suelo.

El valor constante 1.5 está en la fórmula porque permite analizar fluctuaciones naturales del contenido de una sustancia dada en el ambiente y detecta pequeñas contribuciones antropogénicas.

El índice de geoacumulación consiste en 7 grados o clases (Clase 0 a 6) (**Tabla 10**). La clase 6 es una clase abierta y comprime todos los valores más altos que los de la clase 5 del I_{geo} .

Tabla 10. Las 6 clases del índice de geoacumulación (I_{geo}).

Clase	Valor	Calidad del polvo urbano
0	$I_{geo} < 0$	ambiente no contaminado
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	no contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	moderadamente a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	fuertemente a extremadamente contaminado
6	$I_{geo} > 5$	extremadamente contaminado

1.5.4. HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIANTES

El coeficiente de correlación de Pearson (r), el análisis de componentes principales (PCA) y análisis de clúster (CA) son las herramientas estadísticas multivariantes más comunes usados en estudios ambientales(68, 69). Han sido utilizadas para una amplia gama de matrices tales como sedimentos, suelo y agua (70). En los últimos años se han usado estas herramientas para evaluar la fuente de contaminación principalmente en suelos y polvos urbanos (53, 71-73). La definición de cada uno se más a detalle en los apartados 1.5.4.1., 1.5.4.2. y 1.5.4.3.

1.5.4.1. COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE PEARSON

El coeficiente de correlación de Pearson (r), mide la fuerza de la relación lineal entre dos variables cuantitativas (53). Se define por la **Ecuación 5**:

$$r = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[N \sum x^2 - (\sum x)^2][N \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

Ecuación 5

Donde:

r = coeficiente de correlación de Pearson.

$\sum xy$ = sumatoria de los productos de ambas variables.

$\sum x$ = sumatoria de los valores de la variable independiente.

$\sum y$ = sumatoria de los valores de la variable dependiente.

$\sum x^2$ = sumatoria de los valores al cuadrado de la variable independiente.

$\sum y^2$ = sumatoria de los valores al cuadrado de la variable dependiente.

N = tamaño de la muestra en función de parejas.

Los valores de la correlación van de +1 a -1 (**Tabla 11**), pasando por el cero, el cual corresponde a ausencia de correlación. El valor +1 indica una correlación directamente proporcional y el -1 expresa una correlación inversamente proporcional, respectivamente.

Tabla 11. Correlación lineal entre 2 variables

Valores de r	Tipo y grado de correlación
-1	Negativa perfecta
$-1 < r \leq -0.8$	Negativa fuerte
$-0.8 < r < -0.5$	Negativa moderada
$-0.5 \leq r < 0$	Negativa débil
0	No existe
$0 < r \leq 0.5$	Positiva débil
$0.5 < r < 0.8$	Positiva moderada
$0.8 \leq r < 1$	Positiva fuerte
1	Positiva perfecta

Las tres gráficas en coordenadas cartesianas posteriores, las variables x (eje de las abscisas) y y (eje de las ordenadas) son las concentraciones de los metales pesados de estudio en relación a cada sitio de muestreo. Los coeficientes de correlación significan esa asociación entre los cambios que se observan en las

concentraciones de metales pesados en los sitios de muestreo (La variable y con respecto a la variable x) (74, 75), las cuales se representan mediante la **Figura 2**.

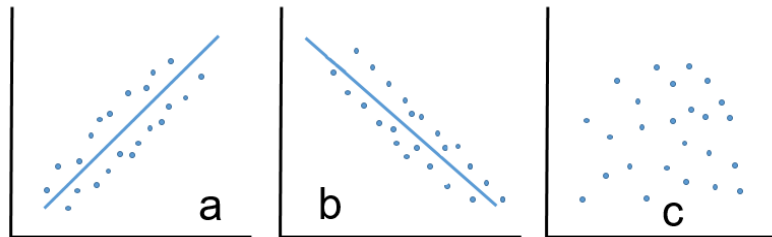


Figura 2. Tipos de correlación: (a) correlación positiva: conforme los valores de X aumentan, también aumentan los valores de Y . (b) Correlación negativa: cuando se incrementan los valores de la variable independiente, los valores de la dependiente disminuyen. (c) No hay correlación entre las variables X y Y .

1.5.4.2. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

El análisis de factores (FA) incluye al Análisis de Componentes Principales (PCA) donde el objetivo es la reducción de datos y extraer un número pequeño de factores independientes (componentes principales) para analizar las relaciones entre las variables observadas (53, 72). El PCA empieza con una matriz de correlación describiendo la dispersión de las variables originales y con la extracción de los valores propios y vectores propios. El vector propio es una lista de coeficientes que multiplican las variables originales correlacionadas para obtener componentes principales no correlacionados de tipo ortogonal, por lo cual las cargas (o pesos) de los componentes principales son combinaciones lineales de las variables originales.

El PCA puede reducir el número de variables correlacionadas a un número pequeño de factores ortogonales, con el objetivo de hacer más fácil la interpretación de un sistema multidimensional exhibiendo las correlaciones entre las variables originales. Los componentes principales significativos son aquellos donde los eigenvalores exceden de 1 (3).

En el FA, la reducción de los datos es acompañada transformando los datos a una nueva colección de variables, que son derivadas de combinaciones lineales de las variables originales (que provienen del PCA) (76). Las nuevas variables y las correlaciones de los factores con valores absolutos de ± 0.75 y ± 1.0 son descritas como relaciones fuertes entre las variables; aquellos entre ± 0.75 y ± 0.50 son descritas como relaciones moderadas ± 0.50 y ± 0.30 como relaciones débiles (77). El tipo más común de FA que se utiliza para la interpretación de las nuevas variables, es la rotación Varimax con normalización Kaiser (78).

1.5.4.3. ANÁLISIS CLÚSTER

La Análisis Clúster (CA) clasifica un grupo de observaciones en dos o más grupos desconocidos basado en la combinación de variables internas. El CA es usualmente emparejada con el PCA para checar resultados y agrupar parámetros individuales y variables (79). El propósito del CA es descubrir sistemas de observaciones organizadas donde un número de grupos/variables comparten propiedades comunes. El análisis de clúster jerárquico (HCA) es el método más común para el análisis de muestras ambientales y consiste en agrupar datos de muestras de acuerdo a sus similitudes (78). La representación gráfica más común para apreciar las similitudes entre las observaciones/variables es el dendrograma, siendo éste un diagrama de árbol donde las distancias de unión se muestran en el eje de las x y las muestras graficadas como clústers en el eje de las y (77).

1.5.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica monoelemental que se basa en la absorción de la radiación electromagnética por las partículas atómicas (80).

La muestra líquida primeramente es nebulizada y es introducida dentro de una flama a una temperatura de 2000-3000 °K en donde el cual la muestra es desolvatada, vaporizada y atomizada en rápida sucesión. Para medir la absorbancia de la luz producida por átomos de un elemento específico en la flama, en la fuente de radiación se utiliza un cátodo hecho del elemento a medir. Esta fuente emite luz con las frecuencias características de los átomos del elemento de interés. La luz emitida pasa por un monocromador que aísla la longitud de onda específica para el análisis deseado. El detector (tubo fotomultiplicador) capta la señal óptica del monocromador, la convierte en señal eléctrica, la cual es amplificada y enviada a un dispositivo de lectura: medidor, registrador o sistema con microcomputadora (**Figura 3**) (81-83).

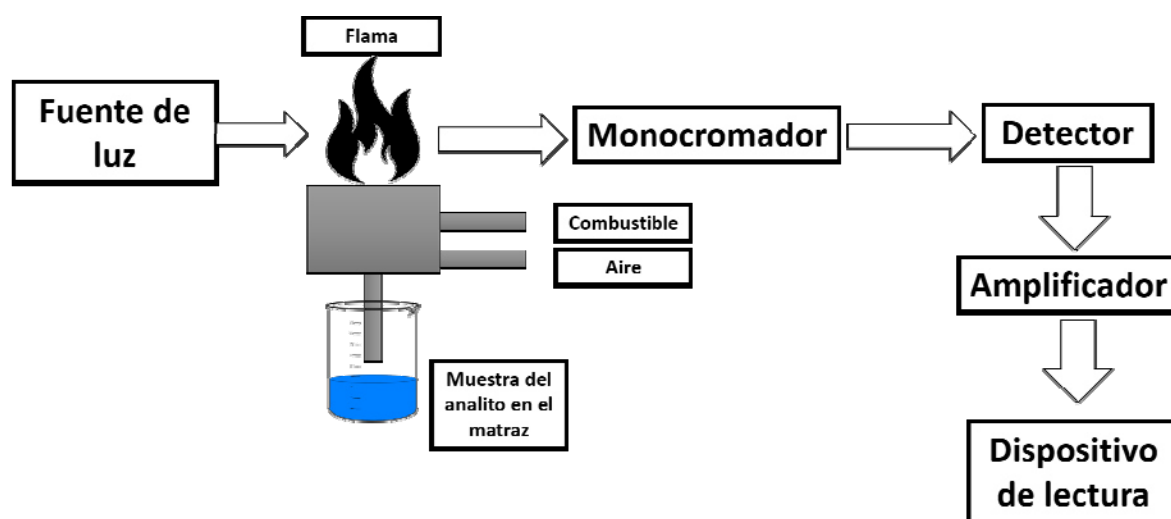


Figura 3. Componentes básicos del espectrofotómetro de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción atómica constituye una de las técnicas más empleadas para la determinación de más de sesenta elementos, principalmente en el rango de $\mu\text{g/mL}$ - ng/mL (ppm-ppb) en una gran variedad de muestras: muestras de agua, muestras geológicas, muestras orgánicas, metales y aleaciones, petróleo y sus subproductos; y de amplia gama de muestras de las industrias químicas y farmacéuticas (84).

El análisis por AAS es preciso (1-2% RSD), se requiere un equipo menos costoso comparado con técnicas multielementales como ICP-OES e ICP-MS y ha sido usada por muchos años para el análisis de metales. Hoy en día, estas técnicas analíticas se usan más en análisis de materiales y aplicaciones ambientales(82, 85, 86).

1.5.6. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

El espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una técnica analítica atómica multielemental y consiste en la ionización y posterior separación y determinación de los iones de los elementos presentes en una muestra en función de su relación masa-carga de la especie ionizada. La muestra, en una primera etapa, es sometida a alta temperatura mediante un plasma que se forma previamente de la interacción del campo magnético aplicado producido por una bobina de radiofrecuencia en un flujo de gas, generalmente de argón (9727 °C). En el plasma se consigue romper los enlaces químicos de los átomos presentes en la muestra e ionizarlos. Estos iones enseguida son llevados al detector de masas a través de la interfase, que se mantiene a un vacío de 1-2 Torr por una bomba mecánica, y posteriormente son llevados a una cámara de vacío por una serie de lentes electrostáticas llamados lentes ópticos, cuya función es enfocar el flujo de iones hacia el dispositivo de separación de masas donde los iones se separan debido a su relación masa/carga. Finalmente los iones separados se convierten a una señal eléctrica, donde llegan al detector de iones para ser cuantificados (87, 88) Las partes del ICP-MS se muestran en la **Figura 4**.

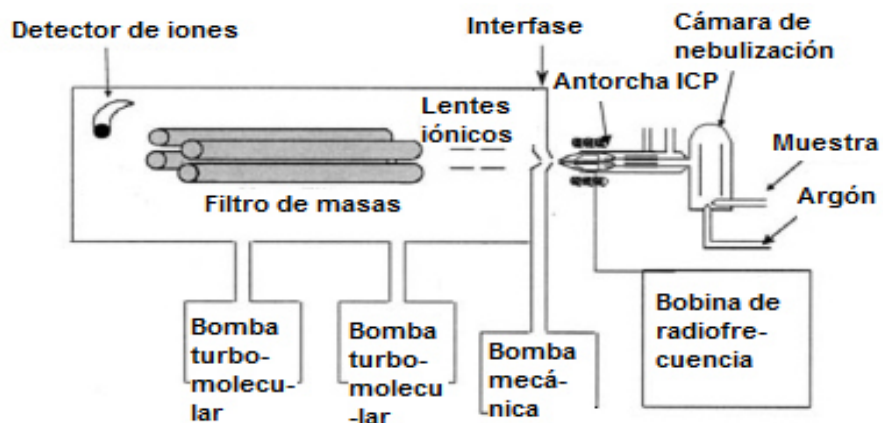


Figura 4. Componentes básicos del equipo de ICP-MS.

Esta técnica es usada principalmente para el análisis cuantitativo elemental. Es aproximadamente 1000 veces más sensible que el ICP-OES, haciéndola muy adecuada para el análisis de metales traza a niveles de $\mu\text{g/g}$ e inclusive en disoluciones con concentración de pg/g , es ampliamente utilizada en el análisis de muestras como agua, suelos, sedimentos, entre otros. El ICP-MS también ha sido usado en estudios geológicos, incluyendo estudios de relaciones isotópicas en suelos (89).

Cabe destacar que el ICP-MS es la única técnica instrumental que permite la medición de relaciones isotópicas, siendo usada en una variedad de aplicaciones (90).

Los instrumentos de ICP incluyen aquellos que tienen analizador de masas (MS) de tipo cuadrupolo (ICP-QMS), de doble enfoque (ICP-SFMS), de tiempo de vuelo (ICP-TOF-MS), de ionización térmica (TIMS) y de alta resolución (ICP-HRMS). Sus límites de detección en términos de desviación estándar relativa (RSD) relacionado a las mediciones de relaciones isotópicas se resumen en la **Tabla 12** (91).

Tabla 12. Intervalos típicos de precisión (RSD, %) obtenidos en la medida de relaciones isotópicas utilizando distintos espectrómetros de masas.

Tipo de espectrómetro de masas	Precisión (RSD, %)
ICP-QMS	0.1-0.5
ICP-(HR)MS	0.05-0.2
ICP-(TOF)MS	0.05-0.1
ICP-(MC-DF)MS	0.005-0.02
TIMS	0.005-0.01

1.5.7. MEDICIÓN DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO

El Pb es el elemento de mayor importancia en los estudios de composición isotópica, estudiando sus relaciones isotópicas se puede determinar las fuentes de Pb atmosférico, y monitorear las fuentes de origen en el suelo con respecto al tiempo de deposición o a los horizontes geológicos (92).

Las relaciones isotópicas del Pb están basadas en los siguientes principios:

- ✓ Hay cuatro formas estables de plomo que son conocidas con las siguientes abundancias aproximadas: ^{204}Pb (1.4%), ^{206}Pb (24.1%), ^{207}Pb (22.1%) y ^{208}Pb (52.4%). Entre los cuatro isótopos del Pb, solo el ^{204}Pb no es radiogénico; el isótopo ^{206}Pb es el producto final de la descomposición radiactiva del ^{238}U con una vida media ($T_{1/2} = 4.5$ billones de años); el ^{207}Pb es el producto de la descomposición del ^{235}U ($T_{1/2} = 0.7$ billones de años), y el ^{208}Pb es el resultado de la descomposición de ^{232}Th ($T_{1/2} = 14$ billones de años). Las abundancias de los isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb varían fuertemente y dependen de donde se haya formado la roca madre, mientras que la abundancia del ^{204}Pb ha permanecido constante desde que la tierra se solidificó (24, 93).
- ✓ La detección de la contaminación en suelos por las relaciones isotópicas está basada en la existencia de diferencias isotópicas de Pb entre los materiales de origen natural y de los contaminantes de Pb de origen

industrial. Las concentraciones totales de estos isótopos varían en materiales geológicos debido a la variaciones en el contenido de los isótopos, la edad de la roca y del suelo (94, 95).

- ✓ El fraccionamiento isotópico del Pb no ocurre durante el proceso industrial o ambiental. La composición isotópica del Pb del cuerpo de una roca o la fuente antropogénica no cambia durante el desgaste del suelo al menos que se mezcle con fuentes de plomo diferentes (24).

Las relaciones isotópicas entre $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ son comúnmente usados en comparación de muestras ambientales ya que la concentración total de plomo es a menudo baja y la abundancia relativa de estos tres isótopos es mucho mayor que el ^{204}Pb (96). En la **Tabla 13** se presentan las relaciones isotópicas de Pb con relación a su fuente de contaminación consultados de diversos artículos:

Tabla 13. Relaciones isotópicas para Pb y su fuente principal de procedencia.

Relación isotópica	Fuente de contaminación						Referencia
	Gasolina con Plomo	Incineración de desperdicios	Natural	Combustión del carbón	Escape de automóviles	Fertilizantes	
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18.689-18.731	17.920-17.967	18.501-19.500	18.232-18.574	---	---	(35, 95, 97, 98)
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	38.376-38.400	37.799-37.847	>38.597	38.250-38.597	---	---	(29, 95, 97)
$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2.472-2.484	---	2.447-2.463	---	--	2.887-2.897	(99)
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1.202-1.204	1.150-1.152	1.183-1.192	0.814-0.860	0.862-0.935	1.379-1.395	(95, 99, 100)
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.470-2.480	2.105-2.110	2.450-2.460	---	2.095-2.198	---	(95, 99, 100)

1.5.8. FACTORES QUE AFECTAN EN LA MEDICIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS

La precisión y exactitud en la determinación de las relaciones isotópicas por ICP-MS beneficia substancialmente la detección simultánea de señales isotópicas de interés, dada la compensación de plasma y otros recursos correlacionados a las señales de ruido (101). Se tienen que tomar en cuenta los factores que afectan la exactitud en la medida de las relaciones isotópicas como las interferencias espectrales, el tiempo muerto del detector, y la discriminación de masas, así como los parámetros que afectan la precisión, por ejemplo: estadística del conteo de iones y estabilidad del conteo de iones (91).

1.5.8.1. FACTORES QUE AFECTAN LA PRECISIÓN DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS

1.5.8.1.1. ESTADÍSTICA DEL CONTEO DE IONES

La estadística del conteo de iones es considerada un parámetro importante que limita la precisión cuando el instrumento es operado bajo condiciones óptimas. La mejoría de la estadística del conteo de iones es teóricamente posible con las siguientes opciones:

- Incrementando el tiempo gastado en cada isótopo.
- Incrementando el número de repeticiones.
- Incrementando la concentración del analito.

Sin embargo, algunas limitaciones pueden producirse: alta concentración del analito reduce rápidamente el tiempo de vida del detector y adicionalmente, los efectos de memoria pueden ocurrir (102).

1.5.8.1.2. ESTABILIDAD DEL CONTEO DE IONES.

La forma de los picos isotópicos puede influir en la estabilidad de la corriente de iones, incluso cuando no se producen fluctuaciones temporales. Los picos con cimas estrechas requieren una medida secuencial exacta de los distintos isótopos ya que pequeñas variaciones en la posición de los puntos de adquisición en el eje m/z conduce a un deterioro significativo de la precisión de las relaciones isotópicas (91).

1.5.8.2. FACTORES QUE AFECTAN LA EXACTITUD DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS

1.5.8.2.1. INTERFERENCIAS ESPECTRALES

El análisis elemental por dilución isotópica sólo puede llevarse a cabo si dos isótopos del elemento a analizar están libres de interferencias espectrales. Por lo tanto, para una medida exacta de las relaciones isotópicas, debe evitarse la presencia de iones (poli- o monoatómicos) que tengan la misma relación masa-carga que los isótopos del elemento a monitorizar (91). En la **Tabla 14** se muestran las interferencias monoatómicas y poliatómicas que presentan los isótopos del Pb (103):

Tabla 14. Interferencias monoatómicas y poliatómicas del Pb.

Isótopo	Interferencia
^{204}Pb	^{204}Hg
^{206}Pb	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
^{207}Pb	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
^{208}Pb	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$

La interferencia más importante del Pb es el ^{204}Hg que puede ser matemáticamente corregido usando el isótopo ^{202}Hg (35) con la **Ecuación 6**:

$$^{204}\text{Pb} = I(^{204}\text{Pb}) - \frac{\text{Abundancia}(^{204}\text{Hg})}{\text{Abundancia}(^{202}\text{Hg})} \times I(^{202}\text{Hg}) \quad \text{Ecuación 6}$$

En la **ecuación 6** $I(^{204}\text{Pb})$ es la intensidad medida del isótopo ^{204}Pb en el material de referencia certificado isotópico de Pb, $I(^{202}\text{Hg})$ es la intensidad medida del isótopo ^{202}Hg proveniente de la disolución estándar de mercurio (Hg) y la relación de la abundancia entre el ^{204}Hg y ^{202}Hg es igual a 0.23 (104).

Antes de los análisis, varios autores recomiendan hacer la separación de la matriz por co-precipitación para evitar las interferencias no espectrales; por cromatografía de intercambio iónico (105-107) o con procedimientos de pre-concentración mediante sistemas de flujo en línea (antes de la introducción de la muestra al ICP-MS) (88, 108). Estas dos opciones para la pre-concentración de Pb en las muestras evitan las interferencias isobáricas y posibles efectos de matriz (35).

1.5.8.2.2. TIEMPO MUERTO DEL DETECTOR

El tiempo muerto, es el tiempo tomado de un sistema de detección que se recupera de un pulso iónico (109). Cuando se usa un multiplicador de electrones que operan en el modo de conteo de pulsos, si otro ion golpea la superficie del detector dentro del tiempo requerido para el manejo del primer pulso iónico, el segundo ion no será detectado y por lo tanto la tasa de conteo será menor que el conteo de iones actual (110). Dado que la pérdida de cuentas del número de iones que llegan al detector por unidad de tiempo, cuando se mide una relación isotópica distinta de la unidad entonces, el resultado de la medición será diferente del real. Por lo tanto, el tiempo muerto del detector debe ser evaluado para corregir las intensidades y por consiguiente las relaciones isotópicas (91).

El método más utilizado para calcular el tiempo muerto del detector, es la medida de relaciones isotópicas de un elemento a diferentes concentraciones (110). En este método se aplica la **Ecuación 7** utilizando distintos valores de tiempo muerto, de modo que cuando se introduce el valor correcto, la relación isotópica no se ve modificada por la concentración del elemento (91).

$$I_{\text{corregida}} = \frac{I_{\text{medida}}}{1 - (I_{\text{medida}})(T)}$$

Ecuación 7

En la **Ecuación 7**, T es el tiempo muerto e I_{medida} es la intensidad medida en el tiempo muerto del detector.

1.5.8.2.3. DISCRIMINACIÓN DE MASAS

La discriminación de masas es un sesgo instrumental que es el resultado de la diferente transmisión de iones de acuerdo a sus masas, desde el punto de la entrada de la muestra hasta que son finalmente detectados por un multiplicador de electrones (104). Diferentes procesos contribuyen a esta desviación incluyendo el fraccionamiento en el proceso del muestreo o los efectos de espacio-carga en la región del cono separador (debido al transporte preferencial de los isótopos más pesados). Después de que los iones formados en el plasma dejan el cono separador, la repulsión de los iones cargados positivamente resulta una pérdida de transmisión a través del sistema de lentes de iones ópticos, y los iones menos pesados son desviados más que los más pesados.

El efecto de discriminación de masas se puede corregir utilizando un estándar de composición isotópica conocida o certificada (material de referencia isotópico). Ésta corrección implica una ecuación matemática adecuada que puede ser lineal (**Ecuación 8**), potencial (**Ecuación 9**) o exponencial (**Ecuación 10**):

$$R_{\text{corregida}} = \frac{R_{\text{medida}}}{1 + F\Delta m}$$

Ecuación 8

$$R_{\text{corregida}} = R_{\text{medida}} (1 + F)^{\Delta m}$$

Ecuación 9

$$R_{\text{corregida}} = R_{\text{medida}} \exp(F\Delta m)$$

Ecuación 10

En estas expresiones R es la relación isotópica, F el factor de discriminación de masas por unidad de masa y Δm la diferencia de masa entre los isótopos (111).

II. ANTECEDENTES

2.1 ESTUDIOS RELACIONADOS CON LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN POLVO URBANO

Duong *et al.* (2011), determinaron concentraciones de metales pesados (Cd, Cu, Pb, Zn y Ni) en Corea del Sur. Se analizaron muestras de polvo urbano de 12 sitios dentro de la ciudad de Ulsan. Los sitios de muestreo se dividieron en las siguientes áreas: sitios de interés, sitios de circulación, áreas céntricas, muestras provenientes de carreteras y muestras blanco. Las muestras se secaron a temperatura ambiente por siete días. Se tamizaron a distintos tamaños de partícula: ≤ 75 , 75-180, 180-850 y 850-2000 μm . Posteriormente se usaron 3 g de muestra para la digestión usando una mezcla de agua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl} = 1\text{:}3$ (v/v)) y agua desionizada, las muestras fueron sometidas a ultrasonidos por 1 h a 70 °C y luego calentados por 1 h a 70 °C, se filtraron las muestras, se diluyeron para después ser analizadas AAS. Los límites de detección para cada metal analizado fueron de: 0.015 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cd, 0.0375 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cu, 0.125 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Pb, 0.0075 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Zn y 0.05 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Ni. La concentración de los metales pesados se describe en la **Tabla 15**:

Tabla 15. Concentración de metales pesados reportados de las áreas de estudio en la investigación realizada por Duong *et al.* ($\mu\text{g/g}$).

Sitio de muestreo	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Área de interés	1.48	148	118	130	16.9
Área de circulación	1.33	89.8	92.1	129	13.4
Carreteras	3.44	182	153	325	33
Áreas céntricas	1.41	119	82.0	136	18.2
Área blanco	0.38	24.5	42.7	78.6	6.15

Los polvos urbanos provenientes de las rutas de circulación con alto tráfico vehicular, las áreas céntricas y de interés fueron clasificadas con un grado considerable de contaminación ($10 \leq C_d < 20$) mientras que para las muestras de polvo urbano provenientes de carreteras presentaron un alto grado de contaminación ($20 \leq C_d$) según el criterio de Hakanson para medir el grado de contaminación por metales pesados en polvo urbano. En éste estudio las concentraciones más altas de metales pesados (Cd, Cu, Pb Zn y Ni) en polvo urbano fueron las muestras provenientes de carreteras, seguidas por áreas de interés y áreas céntricas. En relación al tamaño de partícula, las concentraciones de los metales pesados estudiados en los polvos urbanos fueron mayores a un tamaño igual o menor a $75 \mu\text{m}$, esto probablemente se debió a que el polvo urbano con menor tamaño de partícula presenta mayor superficie disponible por unidad de masa por la deposición o el recubrimiento por los metales pesados. También se asociaron las fuentes de contaminación para Ni (emisiones de diésel), Cu (combustión del carbón), Zn y Pb (emisiones de vehículos) (112).

Valdez *et al.* (2011), determinaron concentraciones de metales pesados (Cd, Pb, Cr, Ni y Zn) de polvos urbanos en el Área Metropolitana de Monterrey (AMM). Se colectaron polvos urbanos de treinta sitios dentro del AMM. Se realizó el secado de las muestras en estufa de calentamiento a 105°C y se tamizó a un tamaño de partícula de $63 \mu\text{m}$. Posteriormente se realizó la digestión mediante el método EPA 3051 (1 g de muestra de polvo urbano, 15 mL de HNO_3 conc.). Se realizó el análisis mediante AAS. Los límites de detección para cada metal fueron: 1 mg/kg para Cd, 3.9 mg/kg para Cr, 5.7 mg/kg para Pb, 7.0 mg/kg para Zn y 10.2 mg/kg para Ni. Las concentraciones de los metales pesados se muestran en la **Tabla 16**:

Tabla 16. Concentración promedio de metales pesados reportados en los estudios realizados por Valdez *et al.* (mg/kg).

Elemento	Pb	Cd	Cr	Zn	Ni
Concentración promedio	300	7.5	78	475	146
Valores de fondo	60	4.4	17.5	No detectado	115

El análisis de componentes principales (PCA) y el análisis de Clúster (CA) fueron usados para la identificación de posibles fuentes de contaminación de estos metales. Los polvos urbanos de AMM estaban contaminados principalmente con Pb, Cd y Cr comparando con los valores de fondo reportados. Mediante el uso de las herramientas estadísticas multivariantes PCA y CA, se determinó que las fuentes de contaminación por Cr, Ni y Zn en polvos urbanos fueron por actividades industriales (industrias procesadoras de metales) que se realizan dentro del AMM. La alta concentración de Pb en áreas con alto tráfico vehicular se relacionó a emisiones de automóviles (31).

Sun *et al.* (2010) determinaron concentraciones de metales pesados (Cd, Cu, Pb y Zn) de suelos superficiales en la ciudad de Shenyang, China. Se colectaron 36 muestras de suelo en seis distritos dentro de la ciudad de Shenyang, China. Las muestras se secaron a temperatura ambiente por diez días y fueron tamizadas a un tamaño de partícula de 1 mm. Se realizó la digestión de las muestras usando una solución 3:1 de HNO₃:HClO₄ (v/v). Las concentraciones de los metales pesados analizados fueron determinadas por AAS. Los resultados expresan en la **Tabla 17**:

Tabla 17. Concentración promedio de los metales pesados en la ciudad de Shenyang (mg/kg)

	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>Concentración promedio</i>	0.42	51.26	75.29	137.99
<i>Valores de fondo</i>	0.16	24.57	22.15	59.04

Las concentraciones promedio de los metales pesados (**Tabla 17**) se observa que fueron 2.63, 2.09, 3.56 y 2.37 veces mayores que los valores de fondo para Cd, Cu, Pb y Zn respectivamente, mediante el cual se pudo observar que existe actividad antropogénica por metales pesados. Esta conclusión fue comprobada mediante el parámetro de índice de contaminación (PI), por el cual se demostró que las muestras de suelo urbano tenían contaminación moderada ($1.0 < PI \leq 3.0$) por Zn (2.33), Cu (2.09) y Cd (2.88); y alta contaminación ($PI < 3.0$) por Pb (3.04).

Los resultados del coeficiente de correlación de Pearson y el PCA indicaron que Cd, Pb, Cu y Zn fueron elementos antropogénicos asociados entre sí, por lo que pudieron haberse originado por fuentes de contaminación similares, como la precipitación de partículas de aerosol liberadas por el tráfico vehicular y a actividades industriales (113).

2.2 ESTUDIOS RELACIONADOS CON LA MEDIDA DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO EN POLVO URBANO

Wijaya *et al.* (2012), determinaron el contenido de metales pesados (Cd, Zn, As, Cr y Ni) y medida de relaciones isotópicas de Pb (^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb) en Japón. Se colectaron 22 muestras de polvo y sedimentos en el que abarcaron cuatro ciudades diferentes: Tokyo, Osaka, Kyoto y Okinawa. Las muestras fueron secadas a 70°C, homogenizadas y tamizadas (50 μm). Las muestras fueron lixiviadas con 1 mL de HNO_3 al 3% y se pusieron en baño de ultrasonido por 30 min. Los sobrenadantes fueron analizados por ICP-MS. Los resultados tanto de los metales pesados y de las relaciones isotópicas se expresan en las **Tablas 18 y 19**:

Tabla 18. Concentraciones promedio de los metales pesados (Cd, Zn, As, Cr y Ni) del estudio realizado por Wijaya *et al.* (mg/kg).

Metal	Rango de Concentraciones promedio de las ciudades Tokyo, Osaka y Kyoto	Concentración de la muestra blanco (Okinawa)
Pb	75-245	21
Cd	0.73-1.54	0.38
Zn	1250-1888	585
As	1.16-3.69	0.76
Cr	37.6-65.3	8.02
Ni	29.6-82.4	8.52

Tabla 19. Resultados de las relaciones isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) del estudio realizado por Wijaya *et al.*

Relación isotópica	Matriz	Resultado
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Polvo urbano	0.8620-0.8758
	Sedimento	0.8644-0.8688
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Polvo urbano	2.190-2.1260
	Sedimento	2.1044-2.170

Se concluyó que las muestras de polvo urbano de Tokyo, Osaka y Kyoto mostraron alta contaminación por metales pesados comparados con las muestras de la ciudad de Okinawa (**Tabla 18**), en cuestión a las relaciones isotópicas de Pb en polvo urbano indicaron que los productos derivados de soldadura y baterías contribuyen a la contaminación de Pb debido al tráfico vehicular al variar con respecto a las composiciones isotópicas de referencia de Pb (18).

Luo *et al.* (2015) determinaron el contenido de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn) y relaciones isotópicas de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) en suelos urbanos provenientes de la ciudad de Xiamen, China. En los trece sitios de muestreo, se colectaron tres muestras representativas de suelo a diferentes profundidades 5 cm (D5), 5–10 cm (D10) y 10–20 cm (D20).

Para la determinación de metales pesados, las muestras fueron digeridas empleando la mezcla de ácidos HNO_3 y HClO_4 , posteriormente se analizó el sobrenadante por ICP-OES y GFAAS.

Para la identificación de las fuentes de contaminación por Pb, los isótopos de Pb en los digeridos de suelo fueron medidos mediante la técnica ICP-MS. Las desviaciones estándar relativas (RSD) de las relaciones isotópicas de Pb de diez lecturas entre réplicas fueron menores al 1%.

Los resultados arrojaron que la concentración de Cd estuvo en un rango de 0.08-0.35 mg/kg, lo cual indicó una contaminación destacable con respecto al valor de fondo reportado (0.3 mg/kg). Co y Cu también mostraron contaminación potencial en los perfiles de suelo (3.9-5.8 mg/kg para Co y 23.2-27.4 mg/kg para Cu) con respecto a sus valores de fondo (9 mg/kg para Co y 36 mg/kg para Cu). Según el

factor de enriquecimiento (EF): Cd, Cu y Zn contribuyeron significativamente a las fuentes antropogénicas ($EF > 1$), mientras que el Cr y Mn se originaron por fuentes naturales de contaminación ($EF < 0.7$), pero el Co, Ni y Pb ($1 < EF < 0.85$) también su origen pudiera estar atribuido las actividades antropogénicas.

Se determinaron las fuentes de contaminación antropogénicas mediante el PCA que dio como resultado dos componentes principales: el primer componente estuvo relacionada al tráfico vehicular (Cd, Cr, Cu, Ni y Zn) y el segundo componente se relacionó a la combustión del carbón (Co, Mn y Pb).

En cuanto a los resultados de las relaciones isotópicas del Pb, las fuentes de contaminación fueron: combustión local del carbón, emisiones vehiculares, contaminación por origen natural y también cayó dentro de los valores por aerosoles locales. Mediante el modelo de tres componentes (sistema de ecuaciones usadas para calcular la contribución de la contaminación por Pb de origen natural y dos por origen antropogénico) se estableció que la combustión del carbón es la principal fuente de contaminación por Pb por la cual se origina por la vía de deposición atmosférica. También la contaminación por Pb de origen natural contribuye de manera importante y en menor proporción fue debida al tráfico vehicular (114).

Morton *et al.* (2011) determinaron relaciones isotópicas de Pb en la ciudad de México. En éste estudio, se recolectaron un total de 103 muestras de suelo, donde 500 mg de muestra fueron digeridos por microondas con una mezcla de 10 mL HNO_3 , 3 mL de HF y 5 mL de H_2O_2 al 30%. Las mediciones isotópicas fueron realizadas con un espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo de tipo cuadrupolo (ICP-QMS). Los valores obtenidos difirieron de los valores estándar con un rango de 0.002-0.825%. Por otro lado, se evaluó la precisión en la medida de relaciones isotópicas expresándola como porcentaje de RSD, los valores obtenidos están en el intervalo de 0.06 y 1.30%. Las relaciones isotópicas fueron $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.965$ a 39.071 , $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.375$ a 19.204 y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.443$ a 2.495 . La corrección de señal isotópica (^{205}Tl) fueron aplicados a estos

datos. Las relaciones isotópicas del Pb estimaron el nivel de influencia de las fuentes de contaminación por Pb en la ciudad: por origen antropogénico debido al uso de gasolina con plomo en el pasado y contaminación por origen natural (29).

2.3 ANÁLISIS CRÍTICO

Existen varios estudios reportados en diferentes ciudades alrededor del mundo donde se han determinado las concentraciones de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) y las relaciones isotópicas de plomo en polvo urbano. Es importante estudiar los metales pesados debido a que han causado problemas de contaminación y daños a la salud humana, su estudio en conjunto con sus relaciones isotópicas puede proporcionar información más completa sobre la procedencia de contaminación antropogénica. Sin embargo, se han hecho pocos estudios en el que también involucren la medida de las relaciones isotópicas de Pb ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) en suelos. En México se han realizado estudios tanto de la contaminación por metales pesados como de la medición de relaciones isotópicas de Pb en suelos, pero no hay estudios dónde se determinen el contenido de metales pesados en conjunto con la medición de las relaciones isotópicas de Pb.

En relación a la determinación por metales pesados (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn y Ni) en polvos urbanos se han reportado estudios en Corea del Sur realizados por Duong *et al.* (2011) en el que asociaron las fuentes de contaminación antropogénicas a las emisiones de diésel (Ni), combustión del carbón (Cu) y emisiones de vehículos (Pb); mientras que en China Sun *et al.* (2010) concluyeron a través del uso de las herramientas estadísticas multivariantes (PCA y CA) que las causas de contaminación antropogénica por metales pesados (Cd, Cu, Pb y Zn) fueron debido al tráfico vehicular y las actividades industriales, pero cabe destacar que se han realizado estudios en el AMM como la realizada por Valdez *et al.* (2011) en el que dedujeron también mediante herramientas estadísticas multivariantes que las fuentes de contaminación antropogénicas por Cr, Ni y Zn fueron debidas a

actividades industriales (industrias procesadoras de metales) que se realizan dentro del AMM, mientras que la contaminación antropogénica por Pb fue relacionada a las emisiones de automóviles en áreas con alto tráfico vehicular. Por lo que la aplicación de herramientas estadísticas multivariantes permitirá asociar las fuentes de contaminación antropogénicas por metales pesados en el AMM en el presente estudio.

En cuanto a las relaciones isotópicas de Pb en conjunto con la determinación de metales pesados (Cd, Zn, As, Cr, Co, Cu, Mn y Ni), se han determinado las fuentes de contaminación antropogénicas, así como la procedencia de contaminación por Pb en polvos urbanos, como lo fue en el estudio realizado por Wijaya *et al.* (2012) en Japón, en el que concluyeron que la fuente de contaminación antropogénica por metales pesados están relacionados a la industria de fundición de materiales y en cuanto a las relaciones isotópicas de Pb, los autores indicaron que los productos derivados de soldadura y baterías contribuyen a la contaminación de Pb por tráfico vehicular. En China, Luo *et al.* (2015) dedujeron que las fuentes de contaminación antropogénicas por metales pesados fueron debidas al tráfico vehicular y a la combustión del carbón, en cuanto a la determinación de las relaciones isotópicas de Pb, concluyeron que la principal fuente de contaminación era debida a la combustión del carbón generada para producir electricidad y de la que provenía de las cocinas domésticas. En la Ciudad de México Morton *et al.* (2011) determinaron el origen de contaminación por Pb mediante la medición de sus relaciones isotópicas concluyendo que eran de origen antropogénico (debido al uso de gasolina con plomo en el pasado) y de origen natural (debido al material parental presente en el sitio de estudio), por lo que se puede observar que las relaciones isotópicas de Pb son una herramienta útil para estudiar el origen de contaminación por este metal en polvos urbanos.

Con base a lo dicho previamente, es viable estudiar los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) junto con las relaciones isotópicas de Pb ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) de muestras de polvos urbanos del Área Metropolitana de Monterrey

a través de las técnicas de AAS e ICP-MS con analizador de tipo cuadrupolo para obtener información sobre la contaminación de suelos que hay en el Área Metropolitana de Monterrey y determinar cuál es su procedencia.

III. APORTACIÓN CIENTÍFICA

Identificación de las fuentes de contaminación antropogénicas en polvo urbano del Área Metropolitana de Monterrey a través de la medición de la concentración total de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) y de la medición de las relaciones isotópicas de plomo ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

IV. HIPÓTESIS

La medida de las relaciones isotópicas de plomo y las concentraciones de metales pesados con el uso de las herramientas estadísticas multivariantes permitirán establecer que la principal fuente de contaminación antropogénica en el AMM es debida al tráfico vehicular.

V. OBJETIVO GENERAL

Identificar las fuentes de contaminación antropogénicas en polvo urbano del Área Metropolitana de Monterrey mediante la determinación de la concentración de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) y la medida de relaciones isotópicas de plomo ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

VI. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar el muestreo de polvos urbanos dentro del Área Metropolitana de Monterrey en base a la norma NMX-AA-132-SCFI-2006, empleando un muestreo sistemático rejilla polar.
- ✓ Realizar el tratamiento de las muestras mediante digestión ácida asistida por microondas.
- ✓ Determinar el contenido de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Mn y Ni) mediante AAS y por ICP-MS (Cd y V) en muestras de polvo urbano.
- ✓ Evaluar el grado de contaminación en el Área Metropolitana de Monterrey por metales pesados en polvos urbanos, mediante el uso de los parámetros: grado de contaminación (C_d), grado de contaminación modificado (mC_d) e Índice de geoacumulación (I_{geo}).
- ✓ Establecer correlaciones para los sitios de estudio entre las concentraciones de metales mediante herramientas multivariantes como el análisis de componente principal (PCA) y análisis de cluster (CA).
- ✓ Implementar las condiciones de análisis para las mediciones de los isótopos de plomo mediante ICP con analizador de masas (MS) de tipo cuadrupolo.
- ✓ Verificar las condiciones de mediciones por ICP-MS a través del análisis de un material de referencia certificado para isótopos de plomo.
- ✓ Medir las relaciones isotópicas de plomo en las muestras de polvo urbano mediante ICP-MS.
- ✓ Identificar las fuentes de contaminación por plomo en el AMM mediante la medición de sus relaciones isotópicas y compararlas con las reportadas en la literatura.

VII. METODOLOGÍA

7.1 REACTIVOS

Ácido nítrico, HNO_3 concentrado, 67-70%, grado traza, (Sigma Aldrich)

Ácido fluorhídrico, HF concentrado, 49.4%, grado traza (DEQ)

Ácido clorhídrico, HCl concentrado, 37%, grado traza (Karal)

Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30% (CTR)

Disolución estándar de referencia de Plomo (Fisher Scientific, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Zinc (Fisher Scientific, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Cobre (Fisher Scientific, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Cromo (Ricca, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Níquel (Karal, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Manganeso (Accu Standard, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Vanadio (Accu Standard, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Cadmio (Fisher Scientific, 1000 mg/L)

Disolución estándar de referencia de Talio (Accu Standard, 1000 mg/L)

Material de referencia certificado CRM 027-050, Suelo franco arenoso (Sigma Aldrich)

Material de referencia certificado para isótopos de Plomo NIST SRM 981 (National Institute of Standards and Technology)

7.2 MATERIALES Y EQUIPO

Tubos de polipropileno con capacidad de 15 y 50 mL, (Falcon y Corning)

Balanza analítica, (Pionner Ohaus)

Mortero y pistilo de porcelana, 200 mL, Coorstek

Micropipetas de capacidad de 1000 µL, BioPette, Labnet Inc.

Micropipetas de capacidad de 5000 µL, Smart, Accumax Lab Technology.

Estufa de calentamiento (Binder)

Tamiz de 250 µm (WS TYLER)

Tamiz de 63 µm (MONTINOX)

Horno de microondas, (MARS 6, CEM)

Centrífuga (ST 16, Thermo scientific)

Campana de humos (CH 110, Prendo)

Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Varian 220FS)

Espectrómetro de Masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (Thermo Scientific X Series 2)

7.3 OBTENCIÓN DE MUESTRAS DE POLVO URBANO

Las muestras de polvo urbano se obtuvieron siguiendo un tipo de muestreo sistemático tipo rejilla polar dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM) según la NMX-AA-132-SCFI-2006. Se tomaron con una espátula de polietileno dos sub-muestras de polvo urbano en cada sitio de muestreo y fueron almacenadas en papel aluminio dentro de bolsas de plástico tipo ziploc. Se tomó como punto central la Avenida Bernardo Reyes cruce con Avenida Adolfo Ruiz Cortines, cuyo patrón de muestreo radial (de aproximadamente 45°C) fue porcada 2 km al norte, sur, este, oeste, noroeste, noreste, suroeste y sureste durante la temporada de Julio-Agosto 2015. Los parámetros meteorológicos durante ese tiempo se expresan en la **Tabla 20**.

Los sitios de muestreo dentro del AMM se detallan en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Detalles de los sitios de muestreo del AMM.

Sitio de muestreo/Calle de intersección	Identificación de muestra	Latitud (N)	Longitud (W)	Fuente de impacto ambiental
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Bernardo Reyes	R-B. Reyes	25° 42.259'	100° 18.929'	Tráfico vehicular
Avenida Manuel Barragán y Ciudad Universitaria	Universitaria	25° 43.396'	100° 19.026'	Tráfico vehicular
Avenida Manuel Barragán frente a Plaza Anáhuac	Plaza Anahuac	25° 44.306'	100° 18.826'	Tráfico vehicular / Zona comercial
Avenida Manuel Barragán y Avenida Stiva	Stiva	25° 45.453'	100° 18.649'	Actividad industrial relacionado a la fabricación de plásticos, equipos electrónicos / Tráfico vehicular
Avenida Cuauhtémoc y Avenida Colón	Colon	25° 41.165'	100° 19.012'	Zona comercial / Tráfico vehicular
Avenida Padre Mier y Avenida Benito Juárez	Padre Mier	25° 40.118'	100° 18.930'	Zona Comercial
Avenida Lázaro Cárdenas frente a Galerías Valle Oriente	Lazaro Cardenas	25° 38.377'	100° 18.884'	Zona Comercial / Tráfico vehicular
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Celulosa	Celulosa	25° 42.278'	100° 20.252'	Actividad industrial tipo química / Tráfico vehicular
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Gonzalitos	Gimnasio NL	25° 42.293'	100° 21.080'	Tráfico vehicular
Avenida Paseo de los Leones y Avenida Raúl Rangel Frías	Cumbres	25° 42.439'	100° 21.334'	Tráfico vehicular
Avenida Ruiz Cortines frente a	Cementos	25° 42.234'	100° 17.730'	Actividad industrial cementera / Tráfico

Cemex				vehicular
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Antonio Villarreal	Villarreal	25° 42.216'	100° 16.648'	Actividad industrial acerera / Tráfico vehicular
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Nemesio García Naranjo	Nemesio	25° 42.192'	100° 15.290'	Tráfico vehicular
Avenida Bernardo Reyes y calle Plutarco Elías Calles	Bernardo Reyes	25° 43.111'	100° 19.780'	Tráfico vehicular
Avenida Rodrigo Gómez y Avenida Raúl Rangel Frías	R. Gomez-Rangel Frías	25° 43.917'	100° 20.557'	Tráfico vehicular
Avenida Solidaridad y calle Fidel Velázquez	U. Modelo	25° 44.647'	100° 21.430'	Tráfico vehicular / Zona habitacional
Avenida Servicio Postal y calle Ignacio Zaragoza	Postal	25° 42.851'	100° 18.269'	Actividad industrial acerera
Avenida de la Juventud frente a Ternium	Avenida de la Juventud	25° 43.744'	100° 17.288'	Actividad industrial acerera, papelera y fabricación de plásticos
Avenida Cordillera de los Andes y Calle Monte Olimpo	Cordillera de los Andes	25° 44.286'	100° 16.500'	Zona habitacional
Avenida Venustiano Carranza frente de la Universidad del Norte	Carranza	25° 41.485'	100° 19.780'	Tráfico vehicular
Avenida Simón Bolívar y calle Lic. José Benítez	Bolívar	25° 40.743'	100° 20.762'	Tráfico vehicular
Av. Morones Prieto y calle España	Morones	25° 40.361'	100° 21.556'	Tráfico vehicular
Av. San Nicolás y calle Vidriera	Asarco	25° 41.599'	100° 18.242'	Actividad industrial relacionado a la fabricación de vidrios

Avenida Fundidora y calle Fernando Montes de Oca	Parque Fundidora	25° 40.851'	100° 17.456'	Tráfico vehicular
Avenida Chapultepec y calle Francisco Villa	Chapultepec	25° 39.992'	100° 17.739'	Tráfico vehicular

Además, se tomaron seis muestras adicionales en los municipios que forman parte del AMM. Los sitios de muestreo en los municipios del AMM se observan en la **Figura 6**.

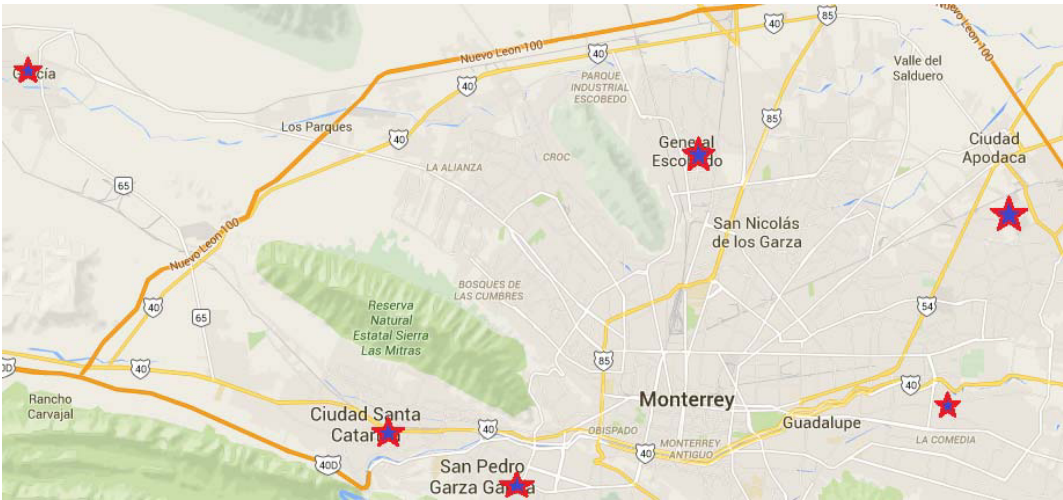


Figura 6. Sitios donde se colectaron las muestras de polvo urbano de los municipios del AMM.

La información de los sitios de muestreo se detalla en la **Tabla 22**.

Tabla 22. Puntos de muestreo de los municipios incorporados al AMM.

Municipio	Identificación de muestra	Sitio de muestreo/Calle de intersección	Latitud (N)	Longitud (W)	Fuente de impacto ambiental
Apodaca	Apodaca	Avenida Luis Donaldo Colosio y calle Ciprés	25° 45.259'	100° 11.235'	Actividad industrial acerera, fabricación de plásticos, bodegas de productos

					industriales / Tráfico vehicular
Escobedo	Escobedo	Avenida Benito Juárez y Avenida Los Pinos	25° 47.642'	100° 18.540'	Tráfico vehicular
Santa Catarina	Santa Catarina	Carretera Saltillo cruce con Avenida Manuel Ordoñez	25° 40.488'	100° 26.602'	Actividad industrial acerera y actividad industrial relacionada a la fabricación de bobinas y la industria de la construcción
San Pedro Garza García	San Pedro	Avenida Vasconcelos y Calzada San Pedro	25° 39.092'	100° 22.302'	Tráfico vehicular
Guadalupe	Guadalupe	Avenida Benito Juárez y Avenida Adolfo López Mateos	25° 40.503'	100° 12.931'	Tráfico vehicular
García	García	Prolongación Hidalgo y calle Porfirio Díaz	25° 48.709'	100° 35.610'	Zona comercial

Con el objetivo de definir los niveles de fondo locales que sirvan como representación de las zonas no afectadas por la contaminación de los metales pesados, se tomaron cuatro muestras fuera del AMM, en el que se tomó como patrón de distancia 20 km fuera de la zona urbana, abarcando los cuatro puntos cardinales y cuyos lugares se detallan en la **Tabla 23**:

Tabla 23. Puntos de muestreo de las zonas no afectadas por la contaminación del AMM.

Dirección	Municipio	Identificación de muestra	Latitud (N)	Longitud (W)
Norte	Salinas Victoria	Hda. los Morales	25° 03.446'	100° 31.833'
Sur	Santiago	Santiago	25° 23.783'	100° 07.776'
Este	Doctor González	Dr Gzz.	25° 51.057'	099° 56.064'

Oeste	García	Grutas	25° 51.975'	100° 18.562'
-------	--------	--------	-------------	--------------

7.3 PRETRATAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras de polvo urbano se pasaron a través de un tamiz (WS TYLER) a un tamaño de poro de 250 μm para eliminar los desechos de basura, plantas y piedras. Posteriormente las muestras de polvo urbano fueron mezcladas usando un mortero y pistilo. Después se procedió al secado de las muestras de polvo urbano en estufa de calentamiento a 80 °C por 48 h. Se obtuvo una muestra representativa mezclando las dos sub-muestras de polvo urbano obtenidas de cada sitio de muestreo, y se volvieron a pasar a través de un tamiz de 63 μm con el objetivo de reducir el tamaño de partícula, ya que acuerdo a las investigaciones realizadas por Tanner *et al.* (115) y McKenzie *et al.* (116), a este tamaño de partícula se puede considerar que sucede la deposición atmosférica en los polvos urbanos para posteriormente ser transportadas por resuspensión. Por último, las muestras de polvo urbano se almacenaron hasta su análisis a temperatura ambiente en frascos de plástico herméticos.

7.4 PREPARACIÓN DE REACTIVOS Y EQUIPOS PARA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS

Antes del empleo del equipo de AAS para determinación de metales pesados (Pb total, Cu, Ni, Zn, Cr y Mn) se preparó la curva de calibración en un rango de 0.1-3 mg/L a partir de un estándar de 1000 mg/L.

Para la preparación de los cinco estándares que se usaron para la curva de calibración de cada metal (0.1-3 mg/L), se empleo el estándar del metal de concentración intermedia 10 mg/L y agua nanopura para realizar la dilución.

En el caso del análisis de Cd y V por ICP-MS se preparó una curva de calibración de seis puntos en un rango de 0.001-1 mg/L a partir de un estándar de 1000 mg/L.

Para la preparación de los estándares que se usaron para la curva de calibrado (1-1000 µg/L), se usó un estándar del metal de concentración intermedia 50 mg/L y agua nanopura para realizar la dilución.

Para la linealidad del método analítico por ambas técnicas (AAS e ICP-MS) se tomó en cuenta el cálculo del coeficiente de correlación junto con el análisis de ANOVA y análisis de residuos utilizando el software de Excel 2016 (Microsoft), además se calcularon los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) en base a lo descrito por González (2007) (117), utilizando las **Ecuaciones 11 y 12**:

$$LOD = \frac{3s}{b} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$LOQ = \frac{10s}{b} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

b =Pendiente de la curva de calibración.

s =Desviación estándar (medición de 10 blancos reactivos).

7.5 PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

7.5.1. DIGESTIÓN ÁCIDA ASISTIDA POR MICROONDAS

Para la determinación de metales pesados se realizó una modificación del método 3052 descrito por la Agencia de Protección Ambiental de USA (EPA, por sus siglas en inglés) (56) que describe el procedimiento de digestión ácida asistida por microondas, para ello se utilizaron como condiciones iniciales el uso de 0.25 g de polvo urbano, para la digestión 4 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc.}}$, 1.5 mL de $\text{HF}_{\text{conc.}}$ y 2 mL H_2O_2 al 30%. Las condiciones fueron optimizadas con el fin de mejorar los resultados de digestión. Para la etapa de digestión se utilizó el programa descrito en la **Tabla 24**.

Tabla 24. Programa de digestión empleado para las muestras: 0.25 g de muestra, 4 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc.}}$, 1.5 mL de $\text{HF}_{\text{conc.}}$ y 2 mL de H_2O_2 al 30%.

<i>Etapa</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
<i>Pre-digestión</i>	20	20
<i>Rampa de calentamiento</i>	temperatura ambiente a 200	15
<i>Digestión</i>	200	15
<i>Enfriamiento</i>	200 a temperatura ambiente	30

7.5.2 CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS POR AAS

Las muestras digeridas de polvo urbano provenientes del AMM se diluyeron a un volumen final de 10 mL con agua nanopura, se centrifugaron durante 5 min a 8,000 rpm. Para la determinación de Cr y Ni no se requirió hacer dilución, mientras que para la cuantificación de Pb y Cu se realizó una dilución 1:3. Mientras que para la determinación de Zn y Mn se realizó una dilución 1:10. Posteriormente se determinó el contenido de los metales pesados por AAS bajo las condiciones descritas en la **Tabla 25**. Cada muestra se analizó por duplicado y se midieron dos blancos reactivos.

Tabla 25. Condiciones para la determinación de los metales pesados (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn y Ni) por la técnica de AAS.

Condiciones de determinación por AAS				
Metal	Longitud de onda	Slit	Corriente de lámpara (mA)	Oxidante (L/min)/Combustible (L/min)
Plomo	217.0	1	4	(14.0) Aire/acetileno (1.5)
Zinc	213.9	1	5	(14.0) Aire/acetileno (1.5)
Cobre	324.7	0.5	4	(14.0) Aire/acetileno (1.5)
Cromo	357.9	0.2	6	(14.0) Aire/acetileno (2.0)
Manganeso	279.5	0.2	5	(14.0) Aire/acetileno (1.5)
Níquel	232.0	0.2	5	(14.0) Aire/acetileno (1.5)

En la parte del análisis de metales pesados, se midieron una serie de estándares de cada elemento en el equipo de AAS, a partir del cual se obtuvo la curva de calibración mediante el método de mínimos cuadrados que se puede representar como en la **Ecuación 13**:

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde b es la ordenada al origen, y m es la pendiente de la recta, x es la variable independiente (concentración de los elementos medidos) y y es la variable dependiente (A). Para determinar una concentración desconocida c_x a partir de la ecuación de regresión, se obtiene y_x , que es el valor de la respuesta del instrumento para la concentración de los elementos medidos en la muestra, y la pendiente y la ordenada al origen se usan para calcular la concentración desconocida c_x como se muestra en la **Ecuación 14**:

$$x = y - b / m \quad \text{Ecuación 14}$$

7.5.3 CUANTIFICACIÓN DE Cd Y V POR ICP-MS

Se empleó el mismo tratamiento de la muestra a los digeridos de polvo urbano del AMM por AAS (dilución a un volumen final de 10 mL con agua nanopura y centrifugación durante 5 min a 8,000 rpm). La determinación de Cd y V fueron realizadas con diluciones 1:10. Se determinó el contenido de ambos metales pesados por ICP-MS bajo las condiciones descritas en la **Tabla 26**. En el análisis por ICP-MS al igual que en AAS, cada muestra se analizó por duplicado, se midieron dos blancos reactivo donde se obtuvieron las intensidades (I) y se calcularon las concentraciones de Cd y V a partir de la ecuación de la recta por mínimos cuadrados descrita previamente (**Ecuación 13**).

Tabla 26. Condiciones de operación del ICP-MS para la determinación de concentraciones totales de Cd y V.

<i>Isótopos medidos</i>	¹¹¹ Cd y ⁵¹ V
<i>Poder de radiofrecuencia RF (w)</i>	1410
<i>Flujo de gas árgon (L min⁻¹)</i>	Antorcha: 15.0 Nebulizador: 0.9 Auxiliar: 0.8
<i>Nebulizador</i>	Meinhard
<i>Modo de adquisición</i>	Salto de pico (peak jump)
<i>Tiempo de permanencia (ns)</i>	10
<i>Tiempo de ajuste del cuadrupolo (ns)</i>	10
<i>Réplicas</i>	5
<i>Número de barridos</i>	40
<i>Modo de detección</i>	Conteo de pulsos

Las condiciones de operación para las mediciones del ICP-MS fueron optimizadas diariamente usando un estándar interno de 10 µg/L conteniendo terbio (Tb) y holmio (Ho).

7.5.4. MEDICIÓN DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO MEDIANTE ICP-MS

Para medir las relaciones isotópicas de Pb en polvo urbano del AMM, se empleó un tratamiento de la muestra similar que en las mediciones de metales pesados (Pb, Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, Cd y V) por AAS e ICP-MS con la única diferencia en las que se empleó HCl en la digestión de las muestras de polvo urbano de lugar de HF, la combinación de ácidos fue cambiada debido a que el HF puede ocasionar daños en la antorcha del ICP-MS (43, 118). Para la cuantificación de las relaciones isotópicas de Pb, las muestras digeridas fueron diluídas en 1:100 y se realizaron bajo las condiciones descritas en la **Tabla 27**. Los análisis isotópicos se

realizaron por duplicado en el que se obtuvieron las intensidades (I) y posteriormente se calcularon las relaciones isotópicas de Pb.

Tabla 27. Condiciones de operación del ICP-MS para la cuantificación de las relaciones isotópicas de Pb ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$).

Parámetro	Valor
Isótopos medidos	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{202}Hg y ^{205}Tl
Poder de radiofrecuencia RF (w)	1410
Caudal de gas (L min^{-1})	Antorcha: 15.0 Nebulizador: 0.9 Auxiliar: 0.8
Nebulizador	Meinhard
Modo de adquisición	Salto de pico (peak jump)
Puntos por pico	5
Dwell time (tiempo de permanencia) (ns)	10 (^{202}Hg , ^{208}Pb), 40 (^{204}Pb), 20 (^{206}Pb , ^{207}Pb)
Quadrupole setting time (Tiempo de ajuste del cuadrupolo) (ns)	10
Réplicas	5
Número de barridos	150
Modo de detección	Conteo de pulsos

Las condiciones de operación para las mediciones del ICP-MS fueron optimizadas diariamente usando una disolución “tuning” de 10 $\mu\text{g/L}$ conteniendo Li, Tl, Y, Ce y U, así mismo se monitorearon las intensidades de los isótopos ^{205}Tl , ^{89}Y , ^7Li y ^{235}U así como los óxidos con masa 156 (que corresponde a la señal $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$) y masa 70 (que corresponde a $^{140}\text{Ce}^{2+}$).

7.5.5. EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS.

Se realizó el análisis del material de referencia certificado de suelo franco arenoso CRM027-050, cuyo valor de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) se describe en la **Tabla 28**. En el material de referencia certificado se realizó la digestión ácida asistida por microondas descrito previamente para las muestras de polvo urbano.

Tabla 28. Valores certificados del material de referencia certificado para suelo franco arenoso CRM 027-050 (119).

Elemento	Valor certificado (mg/kg) \pm I.C.*
<i>Zinc</i>	809 \pm 17.80
<i>Plomo</i>	237 \pm 5.23
<i>Cobre</i>	239 \pm 4.41
<i>Cromo</i>	151 \pm 3.03
<i>Níquel</i>	57.7 \pm 1.14
<i>Manganeso</i>	1040 \pm 44.8
<i>Vanadio</i>	119 \pm 2.40
<i>Cadmio</i>	171 \pm 2.99

* I.C.=Intervalo de confianza, nivel de confianza del 95%

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. PARÁMETROS ANALÍTICOS EN LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd)

8.1.1 TÉCNICA DE AAS

Los parámetros analíticos fueron calculados para la medición de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Mn) por AAS se muestran en la **Tabla 29**. En la **Tabla 29** se observa que los coeficientes de correlación obtenidos fueron mayores a 0.995, también se reportaron bajos límites de detección para los metales analizados por ésta técnica.

Tabla 29. Parámetros analíticos para la determinación de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Mn) por AAS.

<i>Analito</i>	<i>Rango de trabajo (mg/L)</i>	<i>Ecuación de la recta</i>	<i>Coeficiente de correlación</i>	<i>ANOVA (F calculada)</i>	<i>LOD (mg/L)</i>	<i>LOQ (mg/L)</i>
<i>Pb</i>	0.1-3	$A = 0.033 [Pb] + 0.0006$	0.9990	2609.97	0.233	0.778
<i>Mn</i>	0.1-3	$A = 0.118 [Mn] + 0.001$	1.0000	250726.39	0.004	0.015
<i>Cr</i>	0.1-3	$A = 0.055 [Cr] - 0.005$	0.9900	6149.64	0.101	0.338
<i>Cu</i>	0.1-3	$A = 0.088 [Cu] + 0.001$	0.9990	2202.57	0.006	0.023
<i>Ni</i>	0.1-3	$A = 0.054 [Ni] + 0.005$	0.9958	714.70	0.053	0.178
<i>Zn</i>	0.1-3	$A = 0.131 [Zn] + 0.027$	0.9950	329.77	0.028	0.093

Con el objetivo de verificar la linealidad se realizó la prueba ANOVA. Los resultados de la prueba indicaron que los valores F obtenidos fueron mayores al valor crítico ($p < 0.05$), por lo que se puede concluir que la correlación entre las variables se ajusta a un modelo lineal. Adicionalmente se realizó el análisis residual. Los resultados obtenidos del análisis residual mostraron que los valores residuales estandarizados fueron menores a dos por lo que indica que hay una distribución normal entre los residuales.

8.1.2. TÉCNICA DE ICP-MS

Los resultados de los parámetros analíticos en la medición de Cd y V por ICP-MS se muestran en la **Tabla 30**. Se presentaron altos coeficientes de correlación ($r = 1.000$). Cabe destacar que se reportaron límites de detección menores para Cd y V que los metales medidos por la técnica de AAS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Mn).

Tabla 30. Parámetros analíticos para la determinación de Cd y V por ICP-MS.

Analito	Rango de trabajo (mg/L)	Ecuación de la recta	Coeficiente de correlación	ANOVA (F calculada)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Cd	0.001-1	$I = 1 \times 10^6 [\text{Cd}] + 1214.4$	1.000	566099.57	1.6×10^{-7}	5.4×10^{-7}
V	0.001-1	$I = 6 \times 10^6 [\text{V}] + 404.2$	1.000	331.84	2.8×10^{-6}	9.4×10^{-6}

En los análisis de Cd y V por ICP-MS también se evaluó la linealidad obtenida mediante la prueba ANOVA. Los resultados de la prueba ANOVA en las curvas de calibración para Cd y V indicaron que los valores F obtenidos fueron mayores al valor crítico ($p < 0.05$), por lo que se puede concluir que la correlación entre las variables se ajusta a un modelo lineal. También para la determinación de estos metales se realizó el análisis residual. Los resultados obtenidos también indicaron que los valores residuales estandarizados fueron menores a dos por lo que se concluye que hay una distribución normal entre los residuales.

8.2. EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) EN POLVO URBANO

Empleando las técnicas de AAS e ICP-MS para determinación de los metales pesados de estudio (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd), se evaluó la exactitud del método de digestión por microondas utilizando un material de referencia certificado para suelo franco arenoso CRM027-050, reportándose sus valores certificados para los metales pesados ya descritos en la **Tabla 28**. Como se

muestran en las **Tablas 31 y 32**, la concentración obtenida se encuentra dentro del valor certificado a un nivel de confianza del 95% y $n = 3$.

Tabla 31. Resultados obtenidos del contenido de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni y Mn) en el material de referencia certificado (CRM027-050) en AAS obtenidos después de digestión ácida.

Concentración* (mg/kg)		
Analito	Valor obtenido	Valor certificado
<i>Zn</i>	813 ± 80.2	809 ± 17.8
<i>Pb</i>	245 ± 16.4	237 ± 5.23
<i>Cu</i>	239 ± 14.16	239 ± 4.41
<i>Cr</i>	155 ± 3.47	151 ± 3.03
<i>Ni</i>	54.2 ± 3.51**	57.7 ± 1.14
<i>Mn</i>	1074 ± 35.3	1040 ± 44.8

* $n=3$, Promedio ± intervalo de confianza, $\alpha=0.05$

**Exactitud evaluada mediante muestras fortificadas (sección 8.2.2.)

Tabla 32. Resultados obtenidos del contenido de Cd y V en el material de referencia certificado (CRM027-050) por ICP-MS después de digestión ácida.

Concentración* (mg/kg)		
Analito	Valor obtenido	Valor certificado
<i>Cd</i>	170 ± 7.6	171 ± 2.99
<i>V</i>	119 ± 2.8	119 ± 2.40

* $n=3$, Promedio ± intervalo de confianza, $\alpha=0.05$

8.2.2. EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD DE Ni MEDIANTE ENRIQUECIMIENTO DE MUESTRAS

Otra manera de evaluar la exactitud del método analítico es analizar una muestra fortificada (al que se añade una cantidad conocida del analito). En este caso, la exactitud suele expresarse mediante el porcentaje de recuperación (%R), que indica el porcentaje que representa el valor medio medido con respecto al valor

teórico (cantidad del analito medida μ) (120), el cual es representado mediante la **ecuación 15**:

$$R (\%) = \frac{X}{\mu} * 100 \quad \text{Ecuación 15}$$

Por lo tanto, se procedió a realizar el análisis por triplicado usando la muestra de suelo que obtuvo la menor concentración (10.5 mg/kg), las cuales fueron enriquecidas con 260 μ L de estándar de Ni de 10 mg/L. También se tomaron en cuenta tres muestras sin enriquecer como blancos. El tratamiento de digestión asistida por microondas utilizado para las muestras fortificadas y no fortificadas fue mediante las condiciones descritas en la **Tabla 24**, las cuales posteriormente fueron medidas mediante la técnica AAS.

A partir de los resultados obtenidos se determinó el error absoluto (**Ecuación 16**) y posteriormente el error relativo (**Ecuación 17**). De las concentraciones de las réplicas analizadas, se realizó un promedio de los resultados del error relativo y dicho valor se le restó a 100. El valor obtenido representa la exactitud del método.

$$\text{Error absoluto} = \text{Valor medido} - \text{Valor tomado como exacto} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$\text{Error relativo} = \left(\frac{\text{Error absoluto}}{\text{Valor tomado como exacto}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 17}$$

Los porcentajes de recuperación obtenidos en los triplicados se expresan en la **Tabla 33**:

Tabla 33. Porcentaje de recuperación obtenidos de las muestras de suelo enriquecidas con Ni.

Porcentaje de recuperación obtenida (%)	
Muestra de suelo enriquecida 1	97.3%
Muestra de suelo enriquecida 2	94.3%
Muestra de suelo enriquecida 3	90.3%
Promedio	93.9 \pm 3.5%

No es necesario que la recuperación del analito sea del 100%, pero el grado de recuperación del analito (con cualquier tipo de concentración analizada) debe ser precisa y reproducible ($\pm 20\%$) y depende de la dificultad del método analítico y del nivel de concentración al cual se este evaluando (120, 121).

En el análisis traza para niveles del analito entorno al 100 $\mu\text{g/kg}$ el nivel de recuperación entre el 80-100% será aceptable (120). Por lo que estos resultados indican que hay buenos porcentajes de recuperación para el análisis de Ni por la técnica AAS.

8.3. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) OBTENIDAS EN LOS SITIOS DE MUESTREO EN EL AMM

Después de que se evaluó la exactitud del método para la determinación de los metales pesados de interés en el material de referencia certificado para suelo, al igual que con el suelo enriquecido para Ni, se determinaron las concentraciones de metales pesados en polvo urbano de los 35 sitios de muestreo del AMM. El contenido de los metales pesados analizados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V y Cd) de los 25 sitios de muestreo dentro del AMM y los seis sitios de muestreo de los municipios (Apodaca, Santa Catarina, San Pedro Garza García, Escobedo, Guadalupe y García) se resumen en la **Figura 7**.

En la **Figura 7** se destacan concentraciones altas reportadas de Cu y Zn en los polvos urbanos del AMM. En el caso del Cu, el 90.9% de los sitios de muestreo superaron los límites permisibles, mientras que para Zn fueron el 96.0% de las muestras, según la Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) para ambos metales.

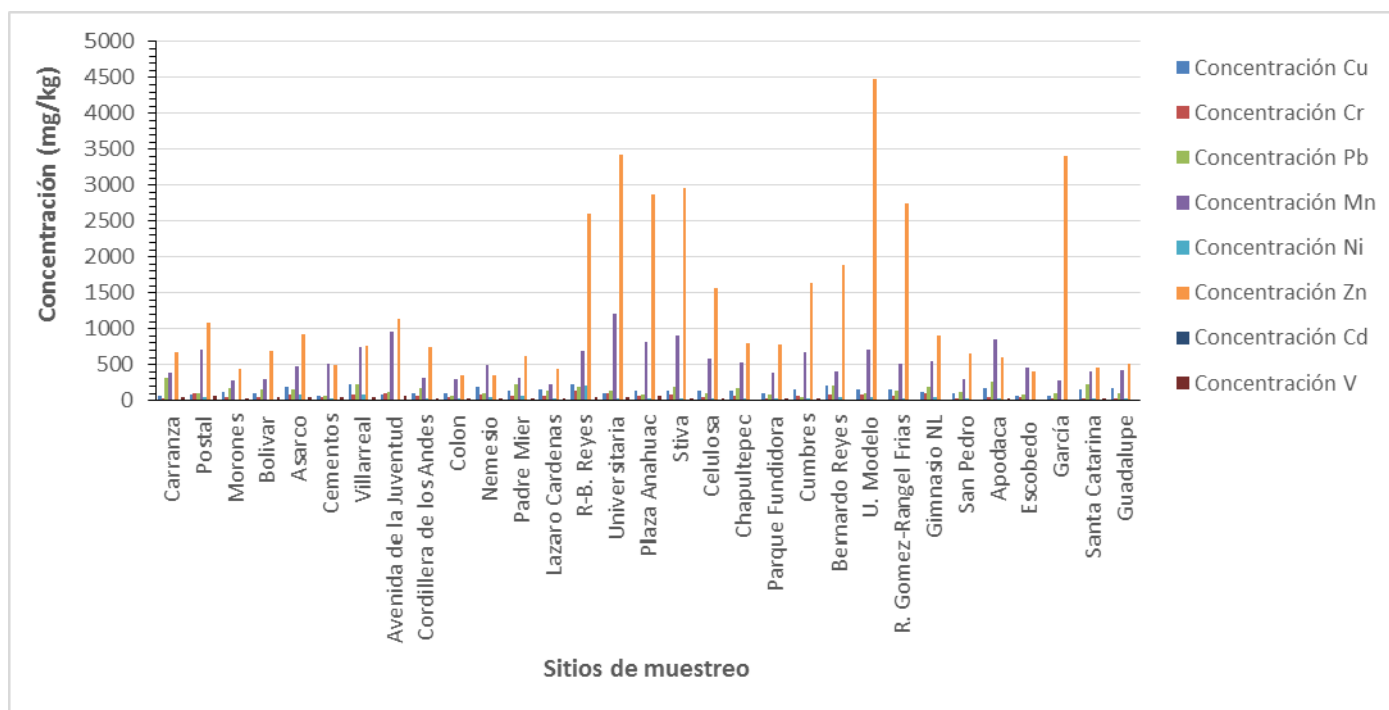


Figura 7. Concentración de los sitios de muestreo del AMM (mg/kg).

También se analizó el contenido de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) en los cuatro sitios de muestreo de las zonas no afectadas por la contaminación. Los resultados están representados en la **Figura 8**:

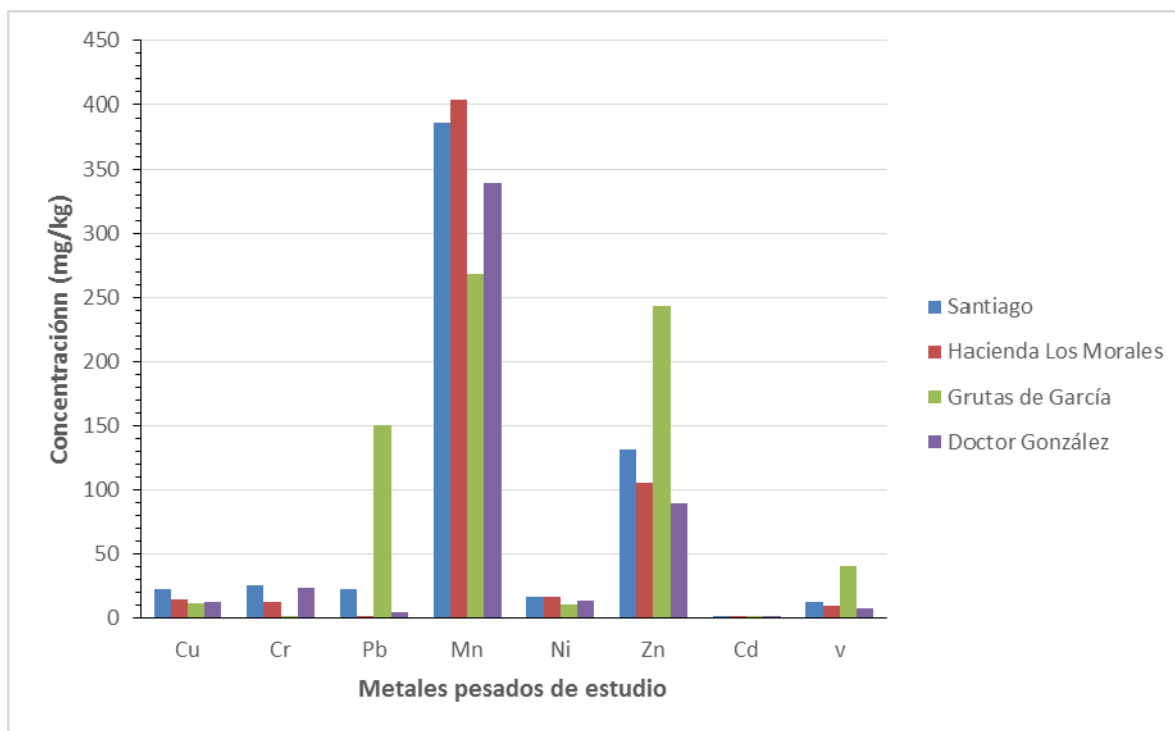


Figura 8. Concentraciones de los metales pesados obtenidos en los puntos de muestreo de las zonas no afectadas por la contaminación (mg/kg).

8.3.1. RESUMEN ESTADÍSTICO DE CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) EN POLVOS URBANOS DEL AMM.

El resumen estadístico de los 31 sitios del muestreo del AMM y de las cuatro zonas libres de contaminación fue elaborado con el fin de facilitar la interpretación de los resultados reportados (**Tabla 34**).

En la **Tabla 34** se reporta la concentración mínima y máxima de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) provenientes de los polvos urbanos del AMM, así como la desviación estándar, la mediana, el coeficiente de variación expresado en porcentaje (C.V.) y la asimetría.

Tabla 34. Resumen estadístico de la concentración de los metales pesados de los 31 sitios de muestreo del AMM junto con sus valores de fondo.

	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>V</i>
<i>Mínimo (mg/kg)</i>	22.8	61.8	219.0	12.9	55.4	343.5	0.5	10.8
<i>Máximo (mg/kg)</i>	132.2	233.1	1213.2	202.8	311.2	4472.7	8.5	72.4
<i>Promedio (mg/kg)</i>	64.8	133.5	538.4	38.9	145.4	1334.8	1.7	30.6
<i>Mediana</i>	67.1	140.5	498.5	28.5	134.6	781.1	0.9	26.4
<i>Desviación estándar</i>	27.1	46.7	237.9	34.8	61.7	1129.1	1.8	16.3
<i>C.V. (%)</i>	41.9%	35.0%	44.2%	92.1%	42.4%	84.6%	104.1%	53.3%
<i>Asimetría</i>	0.3	0.3	1.0	3.8	0.7	1.3	2.4	1.1
<i>Valores de fondo (mg/kg)</i>	15.2	15.1	349.6	14.2	44.3	142.6	0.4	17.3
<i>Concentración natural de la corteza terrestre (mg/kg)</i>	100	60	950	80	14.8	55	0.2	135

De acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla 34**, las desviaciones estándar mayores fueron para Zn y Mn, que indica que especialmente para estos dos metales pesados se presentó la mayor variabilidad en las concentraciones obtenidas de los dentro de los 31 sitios de muestreo en el AMM. La asimetría indicó que las concentraciones de Cr, Cu y Pb mostraron una distribución normal. Los otros elementos (Mn, Ni, Cd, V y Zn) mostraron una asimetría mayor a 1, lo que indica que estos elementos se desvían positivamente hacia concentraciones más bajas, siendo confirmada esta información por la mediana de las concentraciones obtenidas de estos tres metales pesados, que son más bajas que las concentraciones promedio, por lo que se puede concluir que el Mn, Cd, V, Ni y Zn no mostraron una distribución normal.

Las concentraciones promedio de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) en los sitios dentro del AMM son mucho mayores que los valores de fondo (concentraciones promedio obtenidas en las cuatro zonas libres de contaminación), este resultado sugiere que existe actividad antropogénica por metales pesados presente dentro del AMM.

También se observa que en el caso de algunos metales pesados (Cu, Zn, Cd y Pb), que las concentraciones promedio de los sitios de muestreo del AMM son mayores en comparación con la concentración natural que existe en la corteza de la Tierra (**Tabla 34**), si se toma en cuenta este criterio, se puede interpretar que pudiera existir actividad antropogénica presente en el AMM principalmente debido a estos tres metales.

8.3.2. COMPARACIÓN DE LOS METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS OBTENIDAS EN ESTE ESTUDIO CON OTROS ESTUDIOS REALIZADOS.

Aunque no hay un muestreo y procedimientos analíticos globalmente aceptados para el análisis de metales pesados, el contenido promedio de contaminantes en polvos urbanos es comúnmente comparado con ciudades distintas. En la **Tabla 35** se comparan los resultados de las concentraciones de polvos urbanos obtenidos en este estudio con otras ciudades alrededor del mundo (122):

Como se puede observar a comparación de otras ciudades, la concentración promedio de Cr total en el AMM fue similar a la ciudad de Ottawa, pero fue más baja que en las ciudades de Baoji, Ciudad de México y Kavala. En relación a la concentración promedio de Cu encontrada en este estudio, el resultado fue similar a la encontrada a la ciudad de Baoji, pero fue más bajo que de las ciudades de Ottawa, Avilés, Kavala y Teherán. En cuanto al Mn se refiere, la concentración encontrada en el AMM fue similar a la reportada en Ottawa y fue más baja en comparación a la encontrada en Avilés, Teherán y Baoji. La concentración de Ni encontrada fue similar a la reportada en la Ciudad de México y Teherán, sólo se reportaron concentraciones más altas en Baoji y en Kavala. La concentración de Pb encontrada en este estudio también fue similar al resultado reportado en la

Ciudad de México, pero fue más baja que las ciudades de Avilés, Kavala, Luanda, Teherán y Baoji, el valor sólo fue más alto que la ciudad de Hermosillo y Ottawa. En el caso de la concentración de Cd reportada en este estudio, el resultado fue similar a la reportada en la ciudad de Luanda, pero es más baja si la comparamos con ciudades tales como Teherán, Avilés y Hermosillo. En relación a la concentración promedio de V, el resultado fue similar a la ciudad de Ottawa, pero la concentración de V es mucho menor si lo comparamos con Baoji y la Ciudad de México. En este comparativo lo que más se destaca, es la concentración reportada de Zn en este estudio porque la cantidad encontrada de este metal fue muy alta en comparación de las ciudades reportadas en la **Tabla 35**, sólo por debajo de la ciudad de Avilés.

Tabla 35. Comparación de la concentración promedio de los metales pesados medidos en este estudio con otras ciudades (mg/kg).

Ciudad	Año	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	V
Monterrey, Nuevo León (este estudio)	2015	64.8	133.5	538.4	38.9	145.4	1334.8	1.7	30.6
Hermosillo, Sonora (123)	2005	11.1	26.3	---	4.7	36.1	387.9	4.2	6.9
Ciudad de México (30)	2009	117.0	100.8	---	39.8	140.5	306.7	-	97
Ottawa, Canadá(124)	1993	59.0	188.0	534.0	19.0	68.0	184.0	0.3	32.2
Avilés, España(125)	2002	41.6	183	1661	27.5	514	4892	22.3	28.1
Kavala, Grecia (73)	2003	232.4	172.4	---	67.9	386.9	354.8	0.2	-
Luanda, Angola (5)	2002	26.0	42.0	258.0	10.0	351	317	1.1	20
Teherán, Irán (122)	2010	33.5	225.3	1214.5	34.8	257.4	873.2	10.7	-
Baoji, China (3)	2006	126.7	123.2	804.2	48.8	433.2	715.3	-	88.9

8.4. EVALUACIÓN DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN POLVOS URBANOS.

Con el objetivo de evaluar el nivel de contaminación y el posible impacto antropogénico de los metales pesados analizados en las muestras de polvo

urbano del AMM, se evaluaron los parámetros: factor y grado de contaminación (C_f^i y C_d), el grado de contaminación modificado (mC_d) y el índice de geoacumulación (I_{geo}). Los resultados se presentan en la sección 8.4.1., 8.4.2. y 8.4.3., respectivamente.

8.4.1. RESULTADOS DEL FACTOR Y GRADO DE CONTAMINACIÓN

El factor de contaminación (C_f^i) fue calculado para cada uno de los metales pesados de interés (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) usando la **Ecuación 1**. Se tomó como C_n la concentración promedio de cada metal pesado en los polvos urbanos del AMM reportados en la **Tabla 34** y B_n fue la concentración reportada como valor de fondo también reportada en la **Tabla 34**. Los resultados del factor de contaminación (C_f^i) se reportaron en la **Tabla 36**.

Tabla 36. Resultados del factor de contaminación (C_f^i) de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) de los polvos urbanos del AMM.

	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>V</i>
C_f^i	4.26	8.81*	1.54	2.74	3.28	9.36*	4.71	1.76

Según los criterios establecidos en la **Tabla 7**, lo que se pudo observar para la AMM fue que el Mn, V y Ni presentaron factores de contaminación moderados. Mientras el Cd, Cr y Pb fueron factores de contaminación considerables, el Zn y Cu fueron considerados como factores de contaminación muy altos.

A partir de los resultados reportados en la **Tabla 36**, se procedió a calcular el grado de contaminación (C_d) a partir de la **Ecuación 2** dando como resultado 36.42. Según los criterios establecidos en la **Tabla 9**, el AMM presentó un grado de contaminación muy alto por metales pesados.

8.4.2. RESULTADOS DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN MODIFICADO

Se calculó el grado de contaminación modificado (mC_d), a partir de la sumatoria de los factores de contaminación (C_f^i) expresados en la **Tabla 34**, se dividió el resultado tomando el criterio $n=8$ porque fue el número de elementos a medir en

este estudio. El resultado del cálculo fue 4.55. Según los criterios establecidos en la **Tabla 9**, el AMM presentó un alto grado de contaminación por metales pesados.

8.4.3. RESULTADOS DEL ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN (I_{geo})

El I_{geo} fue calculado para cada uno de los metales pesados estudiados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) en los polvos urbanos del AMM, para realizar dichos cálculos C_n fue la concentración promedio de cada elemento de estudio y B_n fue la concentración reportada de los valores de fondo de los elementos en estudio provenientes de las zonas libres de contaminación, siendo éstos los datos más cercanos a un valor geoquímico de fondo del suelo del AMM. Los resultados se expresan en la **Tabla 37**.

Tabla 37. Índices de geoacumulación (I_{geo}) de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) en los polvos urbanos dentro del AMM.

	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>V</i>
I_{geo}	1.51	2.55	0.04	0.87	1.13	2.64	1.65	0.24

Según el criterio establecido en la **Tabla 10** en el AMM se presentó los siguientes niveles de contaminación: para Ni, V y Mn presentaron un nivel no contaminado a moderadamente contaminado, en el caso de Cr, Cd y Pb fue un nivel moderadamente contaminado y para el caso de Cu y Zn mostraron un nivel de moderado a fuertemente contaminado.

8.4.4. EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

No existe un criterio que deduzca que parámetro es el que proporciona una mayor información en cuanto a la contaminación por metales pesados en suelos, sin embargo, los parámetros más comunes que se han usado son el factor de enriquecimiento (EF) e índice de geoacumulación (I_{geo}). Los I_{geo} miden el grado de contaminación de sustancias inorgánicas en un suelo (126), mientras que los EF

informan sobre la dinámica de un elemento químico que existe en la corteza terrestre que es transportado por fuentes antropogénicas (127).

Ambos parámetros se han usado con éxito para evaluar la contaminación por metales pesados en polvos urbanos, pero en este estudio sólo se midió el índice de geoacumulación (I_{geo}). A continuación, se presenta una tabla comparativa (**Tabla 38**) con los resultados obtenidos de los índices de geoacumulación de este estudio con otros estudios realizados en donde se determinó dicho parámetro:

Tabla 38. Comparación de los índices de geoacumulación (I_{geo}) de los metales pesados de este estudio con otras ciudades.

Ciudad	I_{geo}								Referencia
	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	V	
Monterrey, México	1.5	2.6	0.0	0.9	1.1	2.6	1.7	0.2	Este estudio
Tijuana, México	0.6	5.3	-	1.2	3.7	-	1.6	-	(128)
Beijing, China	-0.2	1.0	-	-0.8	1.5	0.6	3.2	-	(129)
Obrenovac, Serbia	-1.6	-0.1	-0.8	0.9	-0.6	0.0	-0.4	-0.5	(130)
Islamabad, Pakistán	-	0.4	-	-1.1	0.1	-0.3	-0.7	-	(2)
Sydney, Australia	0.5	1.8	0.8	-	10.8	4.0	-	-	(131)

En la **Tabla 38** se observa que para Cu: el I_{geo} reportado en el AMM sólo estuvo por debajo de la ciudad de Tijuana. En el caso del Zn, el valor obtenido sólo fue menor que en la ciudad de Sydney. En cuanto al Ni se refiere, el I_{geo} fue similar a la reportada para la ciudad de Obrenovac, por lo se puede decir que existe una contaminación nula a moderada por Ni en ambas ciudades, al igual que no se presentó un resultado destacable para Mn ni para V. Para el Pb, el I_{geo} fue similar a la reportada para la ciudad de Beijing, pero fue más problemático en otras ciudades como Tijuana y Sydney. En el caso del Cd, el I_{geo} fue muy parecido al

reportado en la ciudad de Tijuana, sólo siendo menor que el reportado en la ciudad de Beijing. Aunque el I_{geo} reportado para Cr en el AMM fue menor que Zn y Cu, en la **Tabla 38** se reportó un valor más alto que en las demás ciudades.

8.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Con el objetivo de identificar la relación entre los metales pesados en los polvos urbanos y sus posibles fuentes de contaminación, el coeficiente de correlación de Pearson (r), el análisis de componentes principales (PCA) y análisis de clúster (CA), fueron llevados a cabo usando dos softwares comerciales: IBM SPSS Statics 23 y el Statgraphics Centurion XVI Versión 16.1.18.

8.5.1. RESULTADOS DEL COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE PEARSON

El resultado del coeficiente de correlación de Pearson se presenta en la **Tabla 39**.

Tabla 39. Coeficiente de correlación de Pearson para las concentraciones de metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) de los polvos urbanos del AMM.

Metal	Cu	Cr	Pb	Mn	Ni	Zn	Cd	V
Cu	1							
Cr	0.4593*	1						
Pb	0.2432	0.1193	1					
Mn	0.1515	0.6016*	-0.0221	1				
Ni	0.6678*	0.6230*	0.2716	0.1486	1			
Zn	0.1180	0.3732*	-0.1469	0.4988*	0.1633	1		
Cd	0.4163*	0.4590*	0.1666	0.0896	0.6655*	0.1172	1	
V	-0.0401	0.4144*	0.0322	0.4519*	0.1451	0.0082	0.3501	1

* $p < 0.05$

Mediante el coeficiente de correlación de Pearson se encontró que con excepción del Pb se presentó una correlación positiva significativa ($p < 0.05$) débil entre Cu y Cr; Cd y Cu; Zn y Cr; V y Cr; Mn y Zn; V y Mn. El resultado también indicó que existe una correlación positiva significativa moderada ($p < 0.05$) entre Ni y Cu, Mn y Cr, Ni y Cr, Ni y Cd; lo cual indicó que los metales pesados débilmente y moderadamente correlacionados presentaron un comportamiento similar en los sitios de muestreo. Estos resultados también indicaron que el Cr, Mn, Ni, Cu, Cd, V y Zn están relacionados a fuentes antropogénicas comunes de contaminación. En la **Tabla 40** se describen fuentes de contaminación antropogénicas descritas para metales correlacionados según lo reportado en trabajos anteriores:

Tabla 40. Fuentes de contaminación antropogénica descritas en la literatura para los metales pesados correlacionados en polvos urbanos.

Metales pesados correlacionados	Fuente de contaminación antropogénica relacionada	Referencia
Cr y Mn	Variaciones en la degradación de la roca madre al suelo, esto probablemente sugiere una asociación geoquímica entre ambos metales siendo una contaminación por origen natural.	(132)
Cr y Ni	Principalmente derivado al tráfico vehicular. Por ejemplo: la corrosión de partes de vehículos.	(133)
Cr y Zn	Tráfico vehicular y actividades industriales	(134)
Cr y Cu	Tráfico vehicular y actividades industriales adicionando una fuente natural.	(132)
Cu y Ni	Relacionado al tráfico vehicular tales como la corrosión de partes metálicas, materiales de concreto y polvo reincorporado de carreteras.	(135)
Mn y Zn	Fundición del acero	(38)
Cd y Cu	Contribución de la roca madre.	(136)
V y Cr	Factores litogénicos.	(137)
V y Mn	Mezclas de fuentes de contaminación naturales y antropogénicas	(134, 138)

Los metales pesados correlacionados, según lo descrito con los trabajos reportados en la **Tabla 40**, las fuentes de contaminación antropogénicas que pudieran estar asociadas con las actividades presentes en los sitios de muestreo en el AMM son principalmente debidas al tráfico vehicular (Cr y Ni, Cr y Zn, Cr y Cu, Cu y Ni), contaminación de origen natural (V y Mn, V y Cr, Cd y Cu) y a las actividades industriales relacionadas a la fundición del acero (Mn y Zn), por lo que son las principales fuentes de contaminación antropogénicas por metales pesados en el AMM.

En relación al Pb, el coeficiente de correlación de Pearson mostró que tiene una fuente de contaminación antropogénica diferente que al resto de los metales pesados. Tokalioğlu *et al.* (2006) (53) reportaron resultados similares en el que el Pb no presentó correlación alguna con otro metal pesado en particular, por lo que asociaron la fuente de contaminación antropogénica por Pb al tráfico vehicular. Por esta razón, la fuente de impacto ambiental antropogénica debida al Pb presente en el AMM pudiera estar estrechamente relacionada con el tráfico vehicular.

8.5.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FACTORES Y ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES.

El PCA fue aplicado para identificar fuentes de contaminación por metales pesados en el polvo urbano aplicando el tipo de rotación Varimax con normalización Kaiser. Se extrajo el número de valores propios y vectores propios de la matriz de correlación, que dio como el resultado el cálculo del número de factores y el porcentaje de la varianza explicada. La **Tabla 41** muestra el resultado de los análisis de factores con rotación Varimax, así como los valores propios y las comunalidades.

Según los resultados obtenidos, existen tres eigenvalores mayores a 1 y explicaron el 73.25% de la varianza. El cuarto eigenvalor (0.84) explicó el 13.07% de la varianza, por lo que es una contribución significativa en la varianza acumulada. Por esta razón, los cuatro primeros eigenvalores, que explican el 83.81% de la varianza fueron seleccionados para el análisis de componentes

principales y los valores propios menores a 0.84 fueron descartados para poder establecer un número probable de factores que contribuyen a las fuentes de contaminación.

Tabla 41. Matriz del componente rotado de los datos de los metales pesados provenientes de los polvos urbanos del AMM (n = 31, los valores >0.6 son marcados en negritas).

Elemento	Componentes				Comunalidades
	1	2	3	4	
Cu	0.83	0.15	-0.17	0.23	0.74
Cr	0.60	0.48	0.45	0.11	0.80
Pb	0.46	-0.41	0.08	0.95	0.39
Mn	0.08	0.69	0.54	0.09	0.78
Ni	0.91	0.10	0.08	0.14	0.84
Zn	0.11	0.87	-0.05	-0.21	0.78
Cd	0.72	-0.04	0.33	-0.08	0.63
V	0.06	0.01	0.95	0.01	0.91
Eigenvalor	3.13	1.62	1.10	0.84	
% de la varianza explicada	39.18	20.32	13.76	10.56	
% de la varianza acumulada	39.18	59.50	73.25	83.81	

Método de extracción: Análisis de componentes principales

Método de rotación: Varimax con normalización Kaiser

Rotación convergida en 25 iteraciones.

El primer factor explicó el 39.18% de varianza e involucró al Cu, Ni, Cr y Cd como se puede observar en el gráfico de ponderaciones de la **Figura 10**, el primer factor pudiera estar explicado a la corrosión de partes de automóviles (frenos, enchapado de cilindros y pistones) y quema de combustibles originados de la carga vehicular presente en el AMM. En estudios previos como los realizados en Urumqi, China por Wei *et al.* (2010) (139) que correlacionaron al Cu, Cr y Ni junto con el Pb, Be, Co y Zn a diversas actividades tales como tráfico vehicular, actividades industriales y actividades mineras al igual que en el estudio realizado por Zhang *et al.* (2014) (140) en Taipei, Taiwán, que también mediante el PCA asociaron la contaminación por Zn, Pb, Cr, Cu, Sr y Ni en polvos urbanos a las emisiones vehiculares. Mientras que Siu-lan Lee *et al.* (2006) (40) en Hong Kong asociaron al Cd, Cu, Ni, Pb y Zn a fuentes de contaminación antropogénicas que probablemente sean debido al tráfico vehicular o a las emisiones industriales. A raíz de estos antecedentes y debido que la fuente de impacto ambiental en los

sitios de muestreo en el AMM fueron fuentes mixtas, ésta es la fuente de contaminación antropogénica más probable que relaciona a la contaminación antropogénica por Cu, Ni, Cr y Cd.

El segundo factor explicó el 20.32% de la varianza y abarcó al Zn y Mn. Observando los sitios de muestreo en la **Figura 10**, el segundo factor pudiera estar asociado a la actividad industrial tipo acerera, que se presenta principalmente en el municipio de San Nicolás de los Garza. En relación a estudios previos que asocian a ambos metales están los estudios realizados por Wang *et al.* (2014) en Nanjing, China en el cual relacionaron al Mn, Zn y Ni a la contaminación de estos metales a la quema de carbón y a la industria acerera. Por lo tanto, este factor si pudiera estar relacionado a las actividades industriales que existen en el AMM.

El tercer factor involucró al V y explicó el 13.76% por ciento de la varianza. En México cerca del 80% del vanadio producido es usado en la industria acerera como aditivo. Como materia prima, el vanadio se ha vuelto una parte esencial de la industria acerera y en la industria manufacturera tales como automóviles, fertilizantes, etc. y tiene diversas aplicaciones: desde catalizadores, pigmentos, baterías e industrias (141, 142). Si se relaciona a los sitios de muestreo que se destaca en el gráfico de ponderaciones de la **Figura 10**, el factor 3 pudiera estar asociado a la emisión que proviene de la industria acerera.

El cuarto factor involucró al Pb y explicó el 10.56% por ciento de la varianza. En base a lo visto en la **Figura 10**, los sitios de muestreo se caracterizaron por ser zonas del AMM con alto tráfico vehicular, por lo que este factor pudiera estar relacionado al uso de Pb como aditivo en la gasolina en el pasado, así siendo reportado en estudios previos en el que usaron PCA en que relacionaban la contaminación por Pb debido al uso de la gasolina en el pasado en polvos urbanos, por ejemplo: Al-Khashman (2007) (55) en Jordania relacionó la contaminación antropogénica por Pb debido al tráfico vehicular, especialmente por carros y camiones que consumían gasolina que contiene Pb. Resultados similares también fueron reportados por Valdez *et al.* (2011) (31). Además, los altos niveles

de Pb en polvos urbanos han sido relacionados por mucho tiempo a actividades vehiculares en el que usan al Pb como aditivo (72, 143).

Las relaciones entre los metales pesados basados en los cuatro componentes principales son ilustradas en la **Figura 9** en un gráfico de componente en espacio rotado.

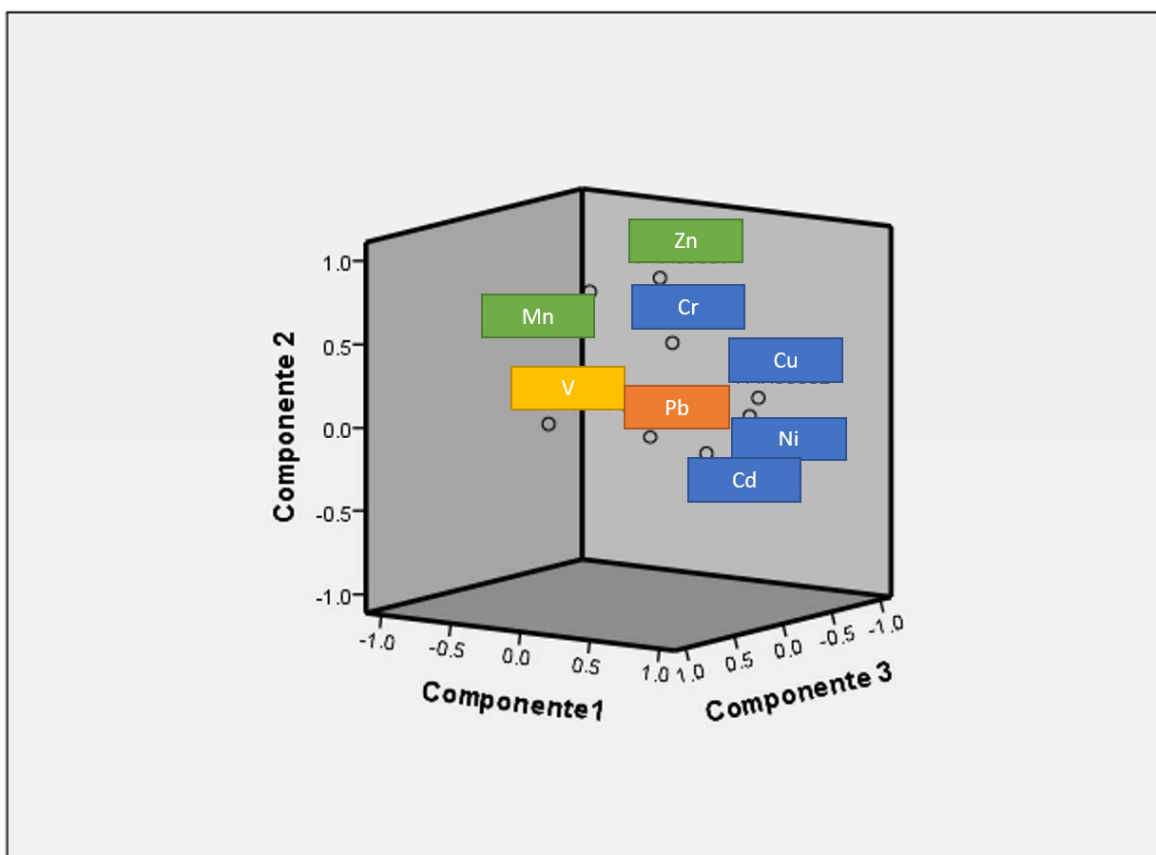


Figura 9. Gráfico de componentes en espacio rotado de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V).

Las relaciones entre muestras individuales ($n=31$) pueden ser visualizadas usando un gráfico de ponderación (**Figura 10**). La **Figura 10** ilustra un gráfico de ponderaciones para todas las muestras y fue usado en combinación con los resultados obtenidos en el análisis de clúster para la clasificación de las muestras.

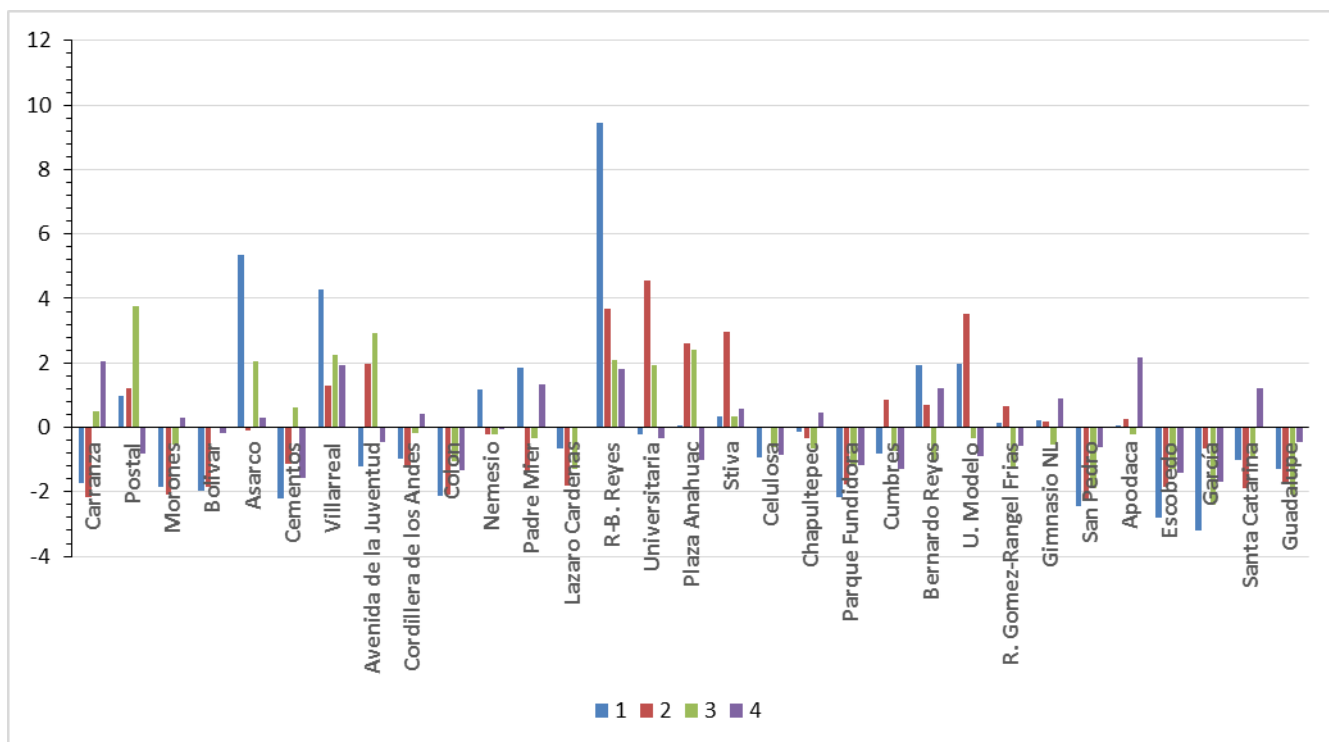


Figura 10. Gráfica de ponderaciones obtenidas de los 31 sitios de muestreo con tres variables (variable 1: Cu, Ni, Cr y Cd; variable 2: Mn y Zn; variable 3: V; variable 4: Pb).

8.5.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE CLÚSTER

Los datos de la concentración de los metales pesados (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, Cd y V) tanto de las observaciones como de las variables fueron estandarizados por puntuaciones z antes de que se calcularan las similitudes del análisis de clúster jerárquico con el tipo de distancia Euclídea. Luego, se procedió a elaborar el HCA aplicando el método de Ward con los datos estandarizados.

El HCA de las observaciones agrupó a los treinta y un sitios de muestreo de acuerdo a sus similitudes en tres grupos estableciéndose la distancia entre aproximadamente 5 y 10 (**Figura 11**). La información que se deduce a partir de este resultado se detalla en la **Tabla 42**.

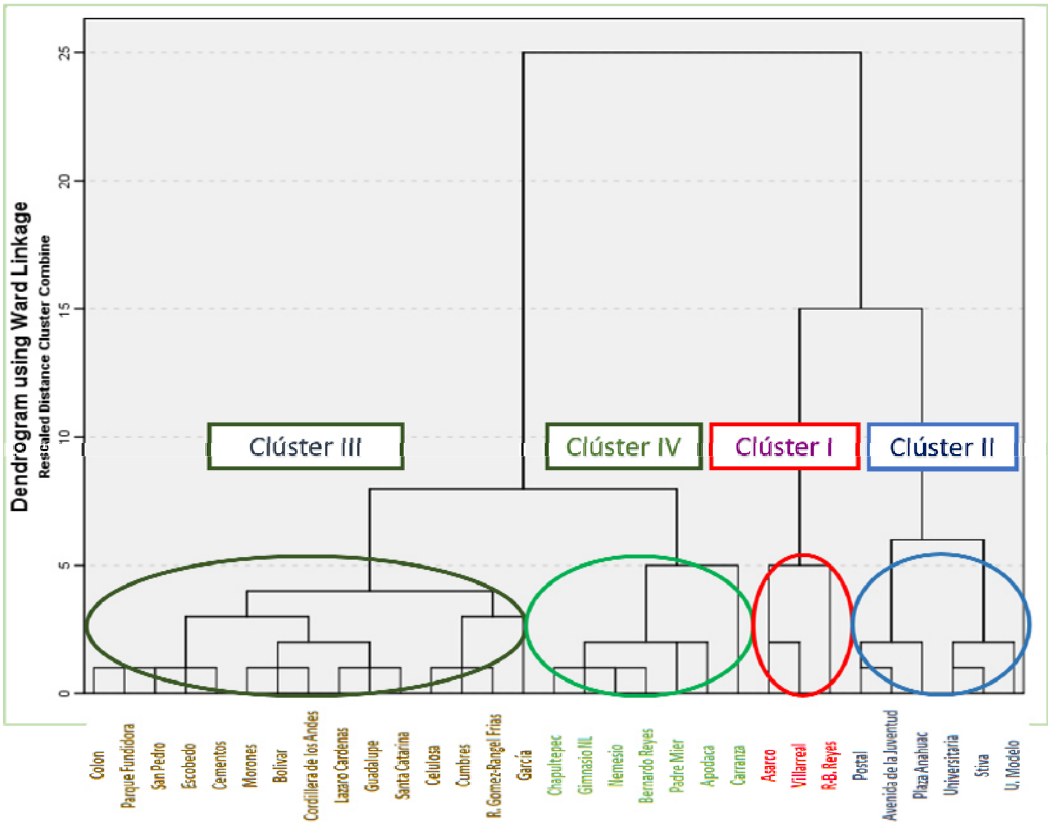


Figura 11. Dendrograma del análisis de clúster usando el método de Ward de los 31 sitios de muestreo (observaciones) dentro del AMM.

Tabla 42. Información del análisis de clúster (CA) de los sitios de muestreo.

Clúster	Elementos en mayor o menor concentración	Sitios de muestreo	Actividad antropogénica relacionada
Clúster 1	Cr, Cd, Ni y Cu (mayor concentración)	En este grupo de muestras abarcaron tres sitios de muestreo localizados dentro de Monterrey: Asarco, Villarreal y R.-B. Reyes.	Los sitios de muestreo de este grupo son zonas con están caracterizados por tener alto tráfico vehicular, así mismo son sitios de muestreo que se caracterizan por ser zonas que se encuentran localizados cerca de industrias (vidriera, acerera). Las altas concentraciones de Cu y Cd están relacionadas a la corrosión de partes de automóviles (frenos, enchapado de cilindros y pistones, etcétera) (144, 145) que circulan dentro del AMM. Las altas concentraciones de Cr y Ni también están relacionados a la quema de diésel usado como combustible en los tráiler (146, 147) que circulan por el AMM. Así mismo el Cr, Cd y Ni se usan para mejorar las propiedades del acero (120, 121), por lo tanto, la contaminación también pudiera

			deberse a las emisiones industriales. La conclusión que se puede emitir es que sea debida a fuentes mixtas de contaminación.
Clúster 2	Zn y Mn (mayor concentración)	Los sitios de muestreo estuvieron localizados en San Nicolás de los Garza (Cd. Universitaria, Stiva, Av. De la Juventud, Plaza Anáhuac) y dos en Monterrey (U. Modelo y Av. Servicio Postal)	La mayoría de los sitios de muestreo estuvieron cerca de zonas industriales relacionadas con la fabricación del acero en las que el Mn y Zn se usan para mejorar las propiedades del acero (mayor resistencia). (148)
Clúster 3	V (menor concentración)	Algunas muestras estuvieron localizadas en Monterrey (Colón, Fundidora, Cementos, Morones, Bolívar, Cárdenas, Celulosa, Cumbres y R. Gómez) y otras muestras correspondieron a municipios que forman parte del AMM (San Pedro, Escobedo, Cordillera de los Andes, Guadalupe y García).	Los sitios de muestreo agrupados dentro de este clúster mostraron ponderaciones negativas o ponderaciones positivas muy reducidas (Figura 10) para los metales pesados de estudio (Cu, Ni, Cr, Mn, Zn, Cd y V) en las que se destacó las bajas concentraciones de V sobre las muestras de los otros clústers. Se puede asumir que en este grupo de muestras son las zonas con menor contaminación por metales pesados en el AMM.
Clúster 4	Pb (mayor concentración)	La mayoría de las muestras se localizaron dentro de Monterrey (Gimnasio NL, Bernardo Reyes, Padre Mier y V. Carranza) a excepción de los sitios de muestreo de Apodaca, Chapultepec y Nemesio (éstos dos últimos sitios de muestreo se localizan en el municipio de Guadalupe).	Los sitios de muestreo mostraron rangos de concentración muy altos para Pb (106.7-311.2 ppm). Los sitios de muestreo de este clúster se caracterizan por ser sitios con alta carga vehicular, y por consiguiente la fuente antropogénica pudiera estar relacionada al uso del Pb como aditivo en los automóviles en el pasado.

8.6. RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO

8.6.1. EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PRECISIÓN Y EXACTITUD

Los parámetros de calidad de las mediciones de las relaciones isotópicas de Pb involucraron los parámetros principales que afectan la precisión y exactitud de los datos analíticos, que incluyó en el caso de la precisión (8.6.1.1): las modificaciones en los parámetros de operación del equipo y en el caso de la exactitud (8.6.1.2.): el cálculo del tiempo muerto, la discriminación de masas y las interferencias espectrales, cuyos resultados se muestran en los apartados 8.6.1.2.1., 8.6.1.2.2, y 8.6.1.2.3., respectivamente.

8.6.1.1. PRECISIÓN

Con ayuda de la literatura descrita, se modificaron los parámetros que pudieran permitir una precisión aceptable durante las mediciones de las relaciones isotópicas de plomo ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) en las muestras de polvo urbano, tales como el número de barridos y los tiempos de permanencia de cada isótopo (dwell time) durante las mediciones por ICP-MS.

Debe ser notado que, en este estudio, fue usado para la introducción de la muestra un nebulizador concéntrico para la aspiración de la muestra, así que los componentes de ruidos discretos causados por la rotación de la bomba peristáltica fueron efectivamente eliminados. La potencia de radiofrecuencia y el caudal del gas nebulizador también fueron modificados para minimizar la desviación estándar relativa de las mediciones.

Las mediciones de las relaciones isotópicas en las muestras de polvo urbano se llevaron a cabo según los parámetros descritos en la **Tabla 27**, cuyos resultados obtenidos en las mediciones de las muestras de relaciones isotópicas de Pb presentaron una desviación estándar relativa (R.S.D.) entre 0.2-0.3%, cuyos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura usando un analizador de masas tipo cuadrupolo (149-151).

8.6.1.2. EXACTITUD

8.6.1.2.1. INTERFERENCIAS ESPECTRALES

La medición del isótopo ^{204}Pb por ICP-MS está sujeta a una interferencia isobárica del ^{204}Hg . Debido a la posible presencia de este metal en los polvos urbanos, la medición del ^{204}Pb fue corregida de la contribución del Hg aplicando la **Ecuación 6** midiendo la intensidad del ^{202}Hg .

8.6.1.2.2. DISCRIMINACIÓN DE MASAS

El efecto de la discriminación de masas debe ser corregido usando un material de referencia isotópico o por la medida de la relación isotópica de un elemento con composición isotópica conocida en el mismo rango de masas, como un estándar interno. Luego la corrección es aplicada a un modelo matemático (lineal y exponencial) y por consiguiente la relación isotópica del analito es corregida.

El uso de un modelo matemático inapropiado puede dar como resultado un cierto grado de inexactitud. Consecuentemente, los diferentes algoritmos de corrección fueron utilizados para estudiar su aptitud en nuestro caso particular, usando talio como estándar interno (midiendo la señal ^{205}Tl) para la corrección de las relaciones isotópicas medidas para el material de referencia isotópico NIST SRM 981. Los resultados obtenidos del cálculo de ambos modelos se resumen en la **Tabla 43**.

Tabla 43. Comparación de los valores de K de los algoritmos lineal y exponencial usados para el cálculo de discriminación de masas analizando material de referencia isotópico NIST 981 (20 $\mu\text{g/L}$) y ^{205}Tl (10 $\mu\text{g/L}$) como estándar interno.

	Lineal	Exponencial
K	0.912	0.913

Como se muestra en los resultados en la **Tabla 43**, el factor de discriminación de masas usando los 2 modelos fue muy similares entre si, llegando a la conclusión que cualquiera de los 2 algoritmos son válidos para la corrección de la

discriminación de masas. Finalmente, se escogió el modelo exponencial debido a que debido a que el ajuste al modelo lineal fue mayor (R^2).

8.6.1.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO MUERTO ÓPTIMO

Para el cálculo del tiempo muerto óptimo se midieron las relaciones isotópicas de Pb a diferentes concentraciones (1, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ng/mL), las cuales fueron preparadas a partir del material de referencia isotópico NIST SRM 981 disolviendo 1 g de material con una adición consecutiva de 20 mL de agua regia (HNO_3/HCl 1:3 (v/v)) en una plancha de calentamiento, hasta la disolución completa del material. Posteriormente la disolución fue transferido y aforado a un matraz volumétrico de 1000 mL con agua Milli Q.

Los valores de intensidad fueron re-calculados usando diferentes valores de tiempo muerto. Después se graficaron los valores normalizados de isótopos (valor experimental/valor certificado) contra el tiempo muerto de las concentraciones de isótopos obtenidas al que se aplicó previamente la corrección del factor de discriminación de masas con el objetivo de reportar una medición más real. El tiempo muerto óptimo puede ser determinado a partir del punto en donde interceptan las líneas para las diferentes concentraciones. Los resultados se expresan en la **Figura 12** indicando que no existe un punto donde se corten las líneas. Generalmente el equipo de ICP-MS realiza automáticamente la corrección de tiempo muerto y los valores de intensidad obtenidos en el equipo presentan esta corrección. Sin embargo, es necesario evaluarlo para el elemento que se analiza especialmente cuando se realizan mediciones de relaciones isotópicas. Por lo cual, los análisis de las muestras problema se realizaron considerando la autocorrección del software sobre el tiempo muerto.

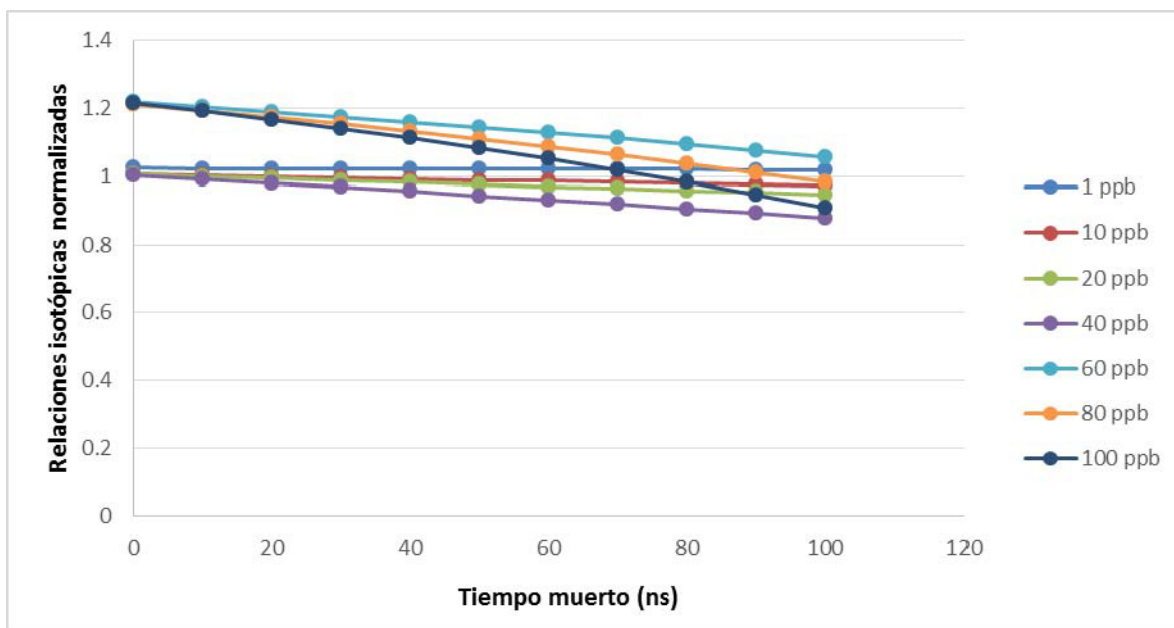


Figura 12. Cálculo del tiempo muerto óptimo para $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a diferentes rangos de tiempo muerto del detector usando 7 concentraciones diferentes de Pb.

8.6.2. VERIFICACIÓN DE LAS MEDICIONES DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO

Se realizó la verificación de las mediciones de las relaciones isotópicas de Pb el empleando (^{205}Tl) como estándar interno mediante la medición del material de referencia certificado NIST 981, a las cuales se le aplicó las correcciones por la interferencia de ^{204}Hg y de discriminación de masas, dando los siguientes resultados (**Tabla 44**).

Tabla 44. Resultados obtenidos de la medición de las relaciones isotópicas de Pb (NIST 981) junto con sus valores certificados.

<i>Relación isotópica</i>	<i>Valor obtenido</i>	<i>Valor certificado</i>
$^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	0.027	0.027
$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	0.456	0.461
$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	0.417	0.421

8.6.3. RESULTADOS DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO EN LAS MUESTRAS DE POLVO URBANO

Los resultados de las relaciones isotópicas de Pb junto con las concentraciones totales del mismo elemento en los polvos urbanos de los 35 sitios de muestreo del AMM se expresan en la **Tabla 45**.

Tabla 45. Relaciones isotópicas de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y concentraciones totales de Pb de las muestras de polvo urbano.

Sitio de muestreo	Conc. Total Pb (mg/kg)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Hacienda Los Morales	0.40	1.147	38.665	18.153	2.432
Doctor González	4.09	1.136	38.976	17.951	2.417
Santiago	21.83	1.151	38.947	18.248	2.439
Cumbres	55.36	1.171	39.232	18.568	2.448
Cementos	61.26	1.173	39.626	18.545	2.462
Colon	70.91	1.175	39.527	18.622	2.464
Escobedo	75.57	1.167	38.854	18.333	2.458
Parque Fundidora	86.28	1.177	39.694	18.618	2.463
Plaza Anahuac	86.51	1.187	39.705	18.890	2.466
Postal	93.79	1.170	39.480	18.704	2.455
Celulosa	95.16	1.163	39.527	18.469	2.452
García	104.78	1.172	39.238	18.476	2.458
Nemesio	106.63	1.173	39.380	18.599	2.455
Guadalupe	107.68	1.188	39.646	18.800	2.458
U. Modelo	108.82	1.182	39.403	18.678	2.466
Avenida de la Juventud	113.9	1.185	39.466	18.739	2.464
San Pedro	123.42	1.177	39.649	18.600	2.462
R. Gomez-Rangel Frías	127.89	1.184	39.447	18.791	2.467
Universitaria	134.55	1.180	39.286	18.634	2.464
Lazaro Cardenas	137.21	1.191	39.606	18.789	2.469
Asarco	147.31	1.209	39.974	18.863	2.474
Grutas de García	150.85	1.176	39.614	18.647	2.474
Bolívar	152.79	1.184	39.491	18.636	2.459
Chapultepec	164.03	1.186	39.684	18.765	2.468
Morones	174.42	1.191	39.598	18.830	2.467
Cordillera de los Andes	180.63	1.190	39.783	18.910	2.478
Stiva	185.37	1.191	39.236	18.768	2.468
Gimnasio NL	190.34	1.182	39.816	18.823	2.470
R-B. Reyes	191.55	1.186	39.819	18.884	2.466

<i>Bernardo Reyes</i>	199.34	1.186	39.720	18.871	2.465
<i>Santa Catarina</i>	217.1	1.187	39.648	18.779	2.467
<i>Villarreal</i>	217.14	1.195	39.693	18.825	2.472
<i>Padre Mier</i>	226.38	1.210	39.766	18.991	2.476
<i>Apodaca</i>	259.94	1.188	39.961	18.876	2.474
<i>Carranza</i>	311.18	1.192	39.846	18.938	2.479

De acuerdo con el rango de concentración encontradas en las muestras de polvo urbano se dividieron en tres grupos: muestras sin contaminación por Pb (0.1-21.8 mg/kg), muestras parcialmente contaminadas con Pb (55.4-199.3 mg/kg) y muestras altamente contaminadas con Pb (>200 mg/kg).

La **Tabla 46** incluye las probables fuentes de contaminación antropogénicas por Pb (natural y antropogénicas) en el AMM, que fueron reportadas previamente por otros autores, tales como gasolina con y sin plomo, así como los minerales domésticos que son usados en la producción de gasolina con plomo en México (98, 99, 152).

Tabla 46. Relaciones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para determinar fuentes de contaminación antropogénicas del AMM.

Material	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
<i>Gasolina Premium, sin plomo (UG)</i>	38.507	18.273	1.185	2.432
<i>Gasolina sin plomo (LG-1)</i>	38.376	18.731	1.204	2.467
<i>Gasolina sin plomo (LG-2)</i>	38.400	18.689	1.202	2.470
<i>Naica, mineral de plomo doméstico (DLO-1)</i>	38.511	18.650	1.196	2.469
<i>Mineral de plomo doméstico (Naica Chihuahua (DLO-2))</i>	38.579	18.715	1.196	2.465

Una herramienta muy común usada para distinguir fuentes de contaminación por Pb es graficando relaciones isotópicas, por ejemplo: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ contra $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ o isótopos de Pb contra concentraciones de Pb. En orden de entender la variación de la relación isotópica $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ con respecto a las concentraciones de Pb, estas son graficadas contra las concentraciones totales de Pb (**Figura 13**).

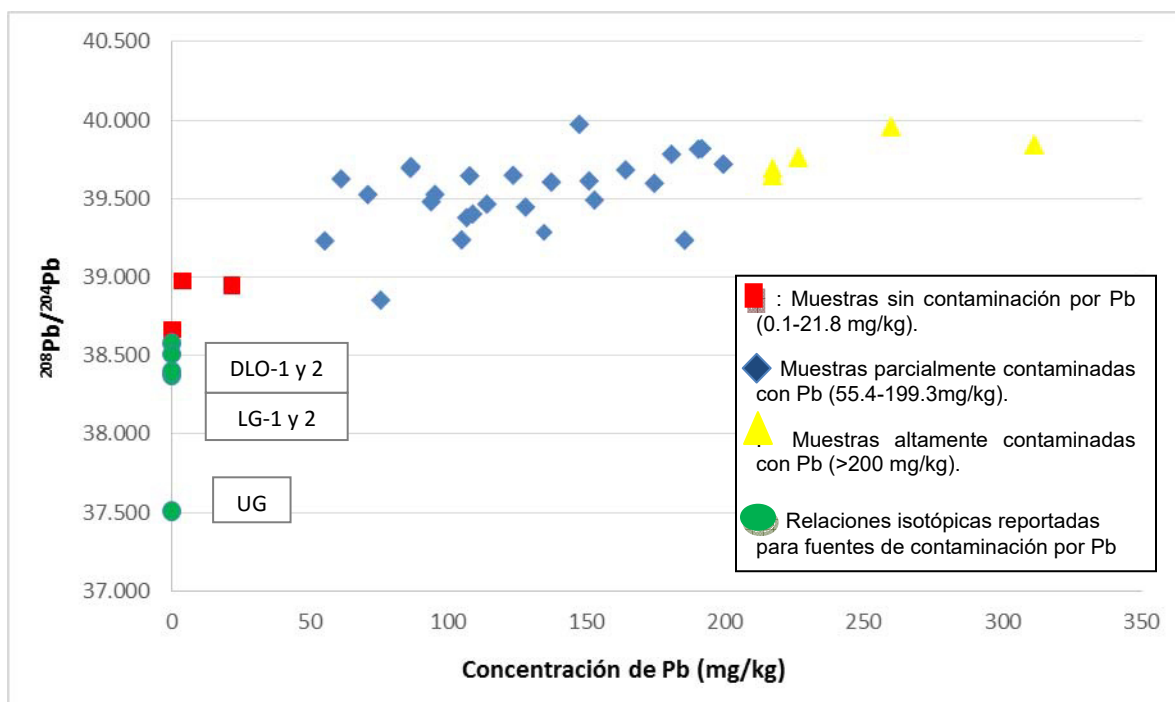


Figura 13. Diagrama de relación isotópica $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ contra concentración Pb.

Las muestras con bajo contenido de plomo muestran la más alta dispersión en sus valores isotópicos, siendo probablemente debido a las fuentes de contaminación por Pb de origen natural, las muestras con un contenido medio de Pb tienen una dispersión baja, lo que refleja la mezcla entre plomo de origen natural y plomo antropogénico. Las muestras con la más alta concentración muestran una alta contribución por el uso de gasolina en el pasado y presentaron poca variabilidad en la medida de relaciones isotópicas. Para mostrar las probables fuentes de contaminación por Pb también se realizó una gráfica de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ contra $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que se muestra en la **Figura 14**.

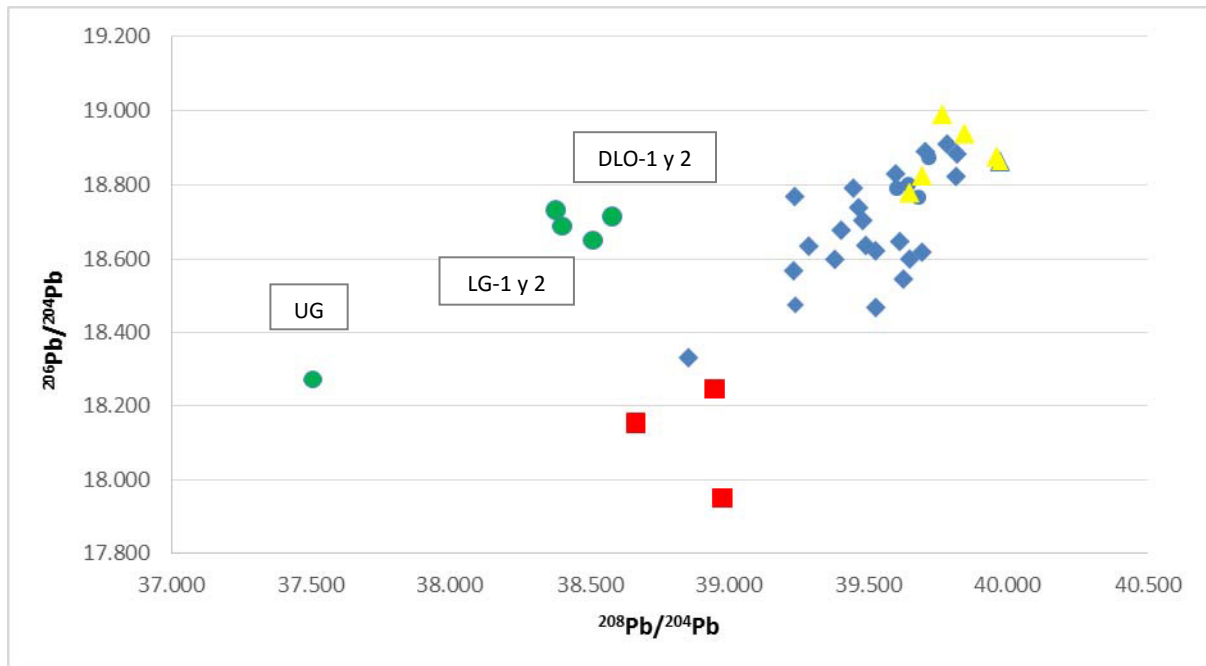


Figura 14. Diagrama de las relaciones isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ contra $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Como en la **Figura 13** y la **Figura 14** muestra que entre más alta es la concentración hay menor dispersión de los datos. En **Figura 14** se muestra que al menos hay tres fuentes de contaminación por Pb en el AMM, siendo debidas a la contaminación por origen natural en el caso de las muestras con las concentraciones más bajas de Pb. Las muestras parcialmente contaminadas con Pb están probablemente relacionadas con fuentes mixtas de contaminación mientras que las muestras con concentraciones más altas de Pb hayan sido debido al uso de la gasolina en el pasado, todo esto en concordancia con el análisis de componentes principales (PCA) y análisis clúster (HCA).

Adicionalmente se han propuesto modelos matemáticos como los discutidos por Komarek *et al.* (2008) (35), que expresan el porcentaje de contribución. En este estudio, se aplicó el modelo binario, que consiste en la **Ecuación 18**:

$$X_{\text{muestra}} = \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{blanco}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Pb antropogénico}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{blanco}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde X_{muestra} es el % de contribución de Pb antropogénico en la muestra analizada; $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{muestra}}$ es la composición isotópica de Pb en la muestra; $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Pb antropogénico}}$ es la composición isotópica de Pb del contaminante (por ejemplo: gasolina o emisiones industriales de Pb); $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{blanco}}$ es la composición isotópica de la muestra de Pb sin contaminación.

El modelo antes mencionado fue aplicado en orden de estimar la contribución de dos fuentes de contaminación: las fuentes de Pb por origen natural y antropogénico usando la relación isotópica de la muestra: Hacienda los Morales como blanco debido a que fue la muestra con menor concentración de Pb (0.4 mg/kg) y el mineral de Pb (DLO-1) como Pb antropogénico. La relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ fue usada para estimar el porcentaje de contribución de las fuentes principales antes mencionadas. Dos muestras fueron seleccionadas en base a su localización y características: Santiago y Apodaca. Los resultados de contribución de Pb antropogénico fueron: 8% en el caso de la muestra de Santiago (21.8 mg/kg) y 84% en el caso de Apodaca (260 mg/kg).

IX. CONCLUSIONES

- En el AMM, existe un alto grado de contaminación por Cu y Zn, ya que más del 90% de las muestras analizadas superaron el límite permisible para suelo agrícola/comercial/industrial según la Normativa Canadiense.
- De acuerdo a los criterios del factor de contaminación y al índice de geo-acumulación: el AMM presenta principalmente contaminación de moderada a alta por Zn y Cu.
- Los resultados obtenidos mostraron una correlación significativa ($p < 0.05$) que relaciona directamente los metales: Cr y Mn; Cr y Ni; Cr y Zn; Cr y Cu; Cu y Ni; Mn y Zn; V y Mn; V y Cr y; Cd y Cu, lo cual indica que estos metales presentan un comportamiento similar en los sitios de muestreo y se asocian a una fuente de contaminación antropogénica en común.
- El Análisis de Clúster agrupó a los sitios de muestreo en cuatro zonas: sitios con menor concentración de V, sitios con alto contenido de Zn y Mn, sitios con alto contenido de Pb y sitios con alto contenido de Cr, Cu, Cd y Ni.
- El PCA indicó que hay cuatro fuentes de contaminación principales que corresponden al 83.81% de la varianza total: el primer componente (39.2%), que se relaciona con el Cu, Cr, Cd y Ni; el segundo componente (20.3%) se relaciona al Zn y Mn, el tercer componente fue asociado al V (13.8%) y el cuarto componente fue relacionado al Pb (10.6%).
- El análisis estadístico realizado estableció que las principales fuentes de contaminación por metales pesados pudieran estar asociadas a fuentes de contaminación antropogénicas mixtas (corrosión de partes de automóviles junto con emisiones industriales provenientes de actividad industrial

principalmente acerera) y a la emisión por Pb debido a su uso como aditivo en la gasolina en el pasado.

- Se pudo implementar las condiciones de análisis para las mediciones de las relaciones isotópicas de Pb por ICP-MS, dando buena precisión (R.S.D. menor a 0.3%). También se aplicaron los parámetros que afectan la exactitud de las mediciones, tales como discriminación de masas e interferencias espectrales por ^{204}Hg en la medición del ^{204}Pb .
- Las fuentes de contaminación por Pb en el AMM pudieron ser debidas a tres causas principales: origen natural (muestras de un rango de concentración de 0.1-21.8 mg/kg), origen mixto (muestras de un rango de concentración de 55.4-199.3 mg/kg) y origen debido al uso de la gasolina en el pasado (muestras de un rango de concentración >200 mg/kg).

X. BIBLIOGRAFÍA

1. Banerjee ADK. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*. 2003 (123):95–105.
2. Faiz Y, Tufail M, Javed MT, Chaudhry MM, Naila S. Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan. *Microchemical Journal*. 2009;92(2):186-92.
3. Lu X, Wang L, Li LY, Lei K, Huang L, Kang D. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China. *Journal of hazardous materials*. 2010 1/15/;173(1–3):744-9.
4. Miguel Ed, Llamas JF, Chacón E, Berg T, Larssen S, Røyset O, et al. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment*. 1997 9//;31(17):2733-40.
5. Ferreira-Baptista L, De Miguel E. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmospheric Environment*. 2005 8//;39(25):4501-12.
6. Alloway BJ. *Heavy Metals in Soils* 2013.
7. Galán E.H. RAB. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Macla*. 2008;10:48-60.
8. Zovko M. RM. *Soil Contamination by Trace Metals: Geochemical Behaviour as an Element of Risk Assessment*, Earth and Environmental Sciences, Dr. Imran Ahmad Dar. 2011. ISBN: 978-953-307-468-9. .
9. Emsley J. *Chromium. Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press. 2001.
10. Adriano DC. *Trace elements in terrestrial environments* (2nd ed.). New York: Springer. 2001.
11. Levinson AA. *Introduction to exploration geochemistry*. Calgary: Applied Publishing. 1974.
12. Wedepohl KH. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995;59:1217–32.
13. Lide DR. *CRC handbook of chemistry and physics*. 89th Edition (CD-ROM version). Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis. 2009.
14. Chen W, Li, L., Chang, A. C., Wu, L., Chaney, R. L., Smith, R. Characterizing the solid-solution partitioning coefficient and plant uptake factor of As, Cd, and Pb in California croplands. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 2009;129:212–20.
15. Wei B, Jiang F, Li X, Mu S. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. *Microchemical Journal*. 2009;93(2):147-52.
16. Li X, Poon C-s, Liu PS. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry*. 2001 8//;16(11–12):1361-8.
17. Wei B, Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. 2010 3//;94(2):99-107.

18. Wijaya AR, Ouchi AK, Tanaka K, Shinjo R, Ohde S. Metal contents and Pb isotopes in road-side dust and sediment of Japan. *Journal of Geochemical Exploration*. 2012;118:68-76.
19. Okorie A, Entwistle J, Dean JR. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. *Chemosphere*. 2012 2//;86(5):460-7.
20. Wuana R. OF. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*. 2011;2011:20.
21. Dominguez S, Huebra M, Han C, Campo P, Nadagouda MN, Rivero MJ, et al. Magnetically recoverable $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ photocatalyst to oxidize bisphenol A from model wastewater under simulated solar light. *Environmental science and pollution research international*. 2016 Sep 27. PubMed PMID: 27677989.
22. Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Emitido por Canadian Council of Ministers of Environment. Consultado el 30/09/2016 a las 12:26 p.m.
23. Aelion CM, Davis HT, McDermott S, Lawson AB. Soil metal concentrations and toxicity: Associations with distances to industrial facilities and implications for human health. *Science of The Total Environment*. 2009 3/15//;407(7):2216-23.
24. Cheng H, Hu Y. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environ Pollut*. 2010 May;158(5):1134-46. PubMed PMID: 20047782.
25. Manahan SE. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. 3 ed. Press C, editor: Limited Liability Company (LLC); 2003.
26. Chen M, Lee J-M, Nurhati IS, Switzer AD, Boyle EA. Isotopic record of lead in Singapore Straits during the last 50 years: Spatial and temporal variations. *Marine Chemistry*. 2015 1/20//;168:49-59.
27. Tabatabaie T. AF, Rashid A., Shariff M. GIS-based approach to evaluate heavy metals in urban street dusts of southwest Iran (Case study: Bushehr). *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2012;3(8):2229-5518.
28. Sezgin N, Ozcan HK, Demir G, Nemlioglu S, Bayat C. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway. *Environment international*. 2004 1//;29(7):979-85.
29. Morton-Bermea O, Rodríguez-Salazar MT, Hernández-Alvarez E, García-Arreola ME, Lozano-Santacruz R. Lead isotopes as tracers of anthropogenic pollution in urban topsoils of Mexico City. *Chemie der Erde - Geochemistry*. 2011;71(2):189-95.
30. Morton-Bermea O, Hernández-Álvarez E, González-Hernández G, Romero F, Lozano R, Beramendi-Orosco LE. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*. 2009;101(3):218-24.
31. Valdez Cerda E, Hinojosa Reyes L, Alfaro Barbosa JM, Elizondo-Martinez P, Acuna-Askar K. Contamination and chemical fractionation of heavy metals in street dust from the metropolitan area of Monterrey, Mexico. *Environ Technol*. 2011 Jul;32(9-10):1163-72. PubMed PMID: 21882568.
32. Capo RC, Stewart BW, Chadwick OA. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*. 1998 2//;82(1-3):197-225.

33. Balcaen L, Moens L, Vanhaecke F. Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes — A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010;65(9-10):769-86.
34. .E B. *Mineralogía de arcillas en suelos*. 1985. Orton IICA/CATIE. ISBN: 9290390670, editor.
35. Komarek M, Ettler V, Chrastny V, Mihaljevic M. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ Int*. 2008 May;34(4):562-77. PubMed PMID: 18055013.
36. World Health Organization. [www.who.int/entity/phe/health_topics/outdoorair/databases/WHO_AAP_database_May2016_v3web.xlsx?ua=1]. Consultado el 01/07/2016 a las 12:30 h.
37. Del Rio-Salas R, Ruiz J, De la O-Villanueva M, Valencia-Moreno M, Moreno-Rodríguez V, Gómez-Alvarez A, et al. Tracing geogenic and anthropogenic sources in urban dusts: Insights from lead isotopes. *Atmospheric Environment*. 2012;60:202-10.
38. Wang J, Li S, Cui X, Li H, Qian X, Wang C, et al. Bioaccessibility, sources and health risk assessment of trace metals in urban park dust in Nanjing, Southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016 6//;128:161-70.
39. Volke T. VJ, De la Rosa Pérez, D. *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. ISBN: 968-817-492-0, 2005.
40. Lee CS-I, Li X, Shi W, Cheung SC-n, Thornton I. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of The Total Environment*. 2006 3/1//;356(1-3):45-61.
41. NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. emitida por la Secretaría del Comercio y Fomento Industrial [<http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/NMX132AA2006.pdf>] Consultado el 30/09/2016 a las 12:48 p.m.
42. Wang H, Ding J, Ren N. Recent advances in microwave-assisted extraction of trace organic pollutants from food and environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016 1//;75:197-208.
43. Mketo N, Nomngongo PN, Ngila JC. An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2016 1//;124:201-8.
44. Sakan S, Đorđević D, Dević G, Relić D, Anđelković I, Đuričić J. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. *Microchemical Journal*. 2011 11//;99(2):492-502.
45. Sastre J, Sahuquillo A, Vidal M, Rauret G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2002 6/26//;462(1):59-72.
46. Chen M. ML. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*. 2001;65 491-9.

47. Marin B, Chopin EIB, Jupinet B, Gauthier D. Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. *Talanta*. 2008 10/19;77(1):282-8.
48. Lomonte C, Gregory D, Baker AJM, Kolev SD. Comparative study of hotplate wet digestion methods for the determination of mercury in biosolids. *Chemosphere*. 2008 8//;72(10):1420-4.
49. Luque-García JL, Luque de Castro MD. Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2003 2//;22(2):90-8.
50. Comparison: Open versus Closed Vessel Digestion. [<http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=171&L=3>] Consultado el 24/08/2016 a las 15:58 h.
51. Nemati K, Abu Bakar NK, Abas MRB, Sobhanzadeh E, Low KH. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. *Journal of hazardous materials*. 2010 10/15;182(1–3):453-9.
52. Bettinelli M, Beone GM, Spezia S, Baffi C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*. 2000 12/1//;424(2):289-96.
53. Tokaloğlu Ş, Kartal Ş. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment*. 2006 5//;40(16):2797-805.
54. Lorentzen E. M. KHS. Comparison of microwave-assisted and conventional leaching using EPA method 3050B. *Analytical Chemistry*. 1996;68(24):4316-20.
55. Al-Khashman OA. The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan. *Envirometal Geochemistry and Health*. 2007;29:197-207.
56. Método EPA 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. emitida por la EPA (Agencia de Protección Ambiental [<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>]) Consultado el 30/03/2015 a las 12:00 pm. .
57. Chirenje T, Ma LQ, Clark C, Reeves M. Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental pollution*. 2003 8//;124(3):407-17.
58. Falciani R. NE, Marchesini M., Gucciardi M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method. *J Anal At Spectrom*. 2000;15:561-5.
59. Melaku S, Dams R, Moens L. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2005 7/6//;543(1–2):117-23.
60. Rusjan D, Strlič M, Pucko D, Korošec-Koruza Z. Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia. *Geoderma*. 2007 9/15//;141(1–2):111-8.
61. Sandroni V, Smith CMM. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2002 9/18//;468(2):335-44.

62. Hakanson L. . An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. . *Water Res.* 1980;14:975-1001.
63. Caeiro S, Costa MH, Ramos TB, Fernandes F, Silveira N, Coimbra A, et al. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*. 2005 5//;5(2):151-69.
64. Guillén MT, Delgado J, Albanese S, Nieto JM, Lima A, De Vivo B. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *Journal of Geochemical Exploration*. 2012 8//;119–120:32-43.
65. Abraham G. M. S. PRJ. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ Monit Assess*. 2008;136:227–38.
66. Müller. G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *Geojournal* No2 1969:108-18.
67. Ji Y, Feng Y, Wu J, Zhu T, Bai Z, Duan C. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *Journal of Environmental Sciences*. 2008 2008/01/01;20(5):571-8.
68. Tokalioglu SK, S. Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water. A case study: Guadalquivir River(Spain). . *Chemia Analityczna (Warsaw)* 2002;47:627-38.
69. Mendiguchía C, Moreno C, Galindo-Riaño MD, García-Vargas M. Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water: A case study: Guadalquivir River (Spain). *Analytica Chimica Acta*. 2004 7/5//;515(1):143-9.
70. Yildirim G, Tokalioglu Ş. Heavy metal speciation in various grain sizes of industrially contaminated street dust using multivariate statistical analysis. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2016 2//;124:369-76.
71. B. Wei FJ, X. Li, S. Mu, . Heavy metal induced ecological risk in the city of Urumqi, NW China. *Environ Monit Assess*. 2010;160
72. Yongming H, Peixuan D, Junji C, Posmentier ES. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of The Total Environment*. 2006 2/15//;355(1–3):176-86.
73. Christoforidis A, Stamatis N. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*. 2009;151(3-4):257-63.
74. Coeficiente de correlación simple de Pearson (modelo rectilíneo) [<http://www.ray-design.com.mx/psicoparaest/index.php>] Consultado el 13/06/2016 alas 16:25 p.m.
75. Análisis de correlación y regresión [<http://www.mcgraw-hill-educacion.com/pye01e/cap13/13analisis de correlacion y regresion.pdf>] Consultado el 13/06/2016 a las 16:30 p.m.
76. Matiatos I, Alexopoulos A, Godelitsas A. Multivariate statistical analysis of the hydrogeochemical and isotopic composition of the groundwater resources in northeastern Peloponnesus (Greece). *Science of The Total Environment*. 2014 4/1//;476–477:577-90.
77. Ujević Bošnjak M, Capak K, Jazbec A, Casiot C, Sipos L, Poljak V, et al. Hydrochemical characterization of arsenic contaminated alluvial aquifers in Eastern Croatia using multivariate statistical techniques and arsenic risk assessment. *Science of The Total Environment*. 2012 3/15//;420:100-10.

78. Idris AM. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coast. *Microchemical Journal*. 2008 12//;90(2):159-63.
79. Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental pollution*. 2001 10//;114(3):313-24.
80. Rodríguez H. Métodos de análisis de suelos y plantas. Criterios de interpretación. Trillas (2015). ISBN: 978-607-17-2243-0.
81. Espectroscopía de Absorción y Emisión Atómica [<https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8252/4/T7Abasorc.pdf>]. Consultado el 28/09/2016 a las 12:30 p.m.
82. Harris D. Análisis Químico Cuantitativo. 3° edición (Sexta edición original). ISBN: 84-291-7224-6. 2007.
83. Ensayos: Espectrometría óptica atómica. [http://www.utm.mx/edi_anteriores/temas41/1ENSAYO_41_1.pdf] Consultado el 28/09/2016 a las 12:45 p.m.
84. Espectroscopía de Absorción Atómica [<http://www.fao.org/docrep/field/003/ab482s/ab482s04.html>]. Consultado el 28/09/2016 a las 12:48 p.m.
85. R. García APB. Atomic Absorption Spectrometry (AAS). Atomic Absorption Spectroscopy, Dr.Muhammad Akhyar Farrukh (Ed.) ISBN: 978-953-307-817-52012.
86. Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf]. Consultado el 28/09/2016 a las 12: 55 p.m.
87. Espectrometría de masas(ICP-MS) [<http://contaminacion-atmosferica.es/es/popular-science/theory/espanol-espectrometria-de-masas-icp-ms>] Consultado el 08/06/2016 a las 16:00 p.m.
88. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners. ISBN: 7814665554332003.
89. May W.E. CRR, Turk G.C., Winchester M., Travis J., Smith M.V., De Rose P., Choquette S.T., Kramer G.W., Sieber J.R., Greenberg R.R., Lindstrom R., Lamaze G., Zeisler R., Schantz M., Sander L., Phinney K.W., Welch M., Vetter T., Pratt K.W., Scott J.H.J., Small J., Wight S.B.S., Stranick S.J., Matschat R., Reich P. . Analytical Chemistry. Springer Handbook of Metrology and Testing, (2011) 145-203.
90. E.L S. Avances en espectrometría de masas con fuente de plasma: Análisis simultáneo de elementos mayores y trazas mediante Q-ICP-MS y análisis de isótopos de Sm-Nd mediante HR-ICP-MS. Aplicación en estudios geoquímicos. ISBN: 978-84-9860-848-9, 2014.
91. Hinojosa L.R. MJMGGJIA, Sanz A.M. . Application of isotope dilution analysis for the evaluation of extraction conditions in the determination of total selenium and selenomethionine in yeast-based nutritional supplements. *Agric Food Chem*. 2006;54:1557–63.
92. Prohaska T, Wenzel WW, Stingeder G. ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2005;242(2-3):243-50.

93. Pampura TV, Probst A, Ladonin DV, Demkin VA. Lead content and isotopic composition in submound and recent soils of the Volga Upland. *Eurasian Soil Science*. 2013;46(11):1059-75.
94. Sherman LS, Blum JD, Dvonch JT, Gratz LE, Landis MS. The use of Pb, Sr, and Hg isotopes in Great Lakes precipitation as a tool for pollution source attribution. *Sci Total Environ*. 2015 Jan 1;502:362-74. PubMed PMID: 25265397.
95. Hansmann W, Köppel V. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*. 2000 12/22;171(1-2):123-44.
96. Judd C. SK. ICP-MS determination of lead isotope ratios in legal and counterfeit cigarette tobacco samples. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 2010;46(4):484-94.
97. Alvarez-Iglesias P, Rubio B, Millos J. Isotopic identification of natural vs. anthropogenic lead sources in marine sediments from the inner Ria de Vigo (NW Spain). *Sci Total Environ*. 2012 Oct 15;437:22-35. PubMed PMID: 22903001.
98. Sañudo-Wilhelmy SA, Flegal AR. Temporal variations in lead concentrations and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994 1994/08/01;58(15):3315-20.
99. Soto-Jiménez MF, Flegal AR. Origin of lead in the Gulf of California Ecoregion using stable isotope analysis. *Journal of Geochemical Exploration*. 2009 6//;101(3):209-17.
100. Sen IS, Bizimis M, Tripathi SN, Paul D. Lead isotopic fingerprinting of aerosols to characterize the sources of atmospheric lead in an industrial city of India. *Atmospheric Environment*. 2016 3//;129:27-33.
101. Ardelt D, Polatajko A, Primm O, Reijnen M. Isotope ratio measurements with a fully simultaneous Mattauch-Herzog ICP-MS. *Anal Bioanal Chem*. 2013 Mar;405(9):2987-94. PubMed PMID: 23229726.
102. Monna F, Loizeau JL, Thomas BA, Guéguen C, Favarger PY. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998 8/10;53(9):1317-33.
103. May TWR. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*. 1998;19(5):143-86.
104. Margui E, Iglesias M, Queralt I, Hidalgo M. Precise and accurate determination of lead isotope ratios in mining wastes by ICP-QMS as a tool to identify their source. *Talanta*. 2007 Oct 15;73(4):700-9. PubMed PMID: 19073091.
105. Reuer M. K. BEA, Grant B. C. Lead isotope analysis of marine carbonates and seawater by multiple collector ICP-MS. *Chemical geology*. 2003;200(1):137-53.
106. Chillrud SN, Hemming NG, Ross JM, Wallace S, Lolocono N. A rapid and precise procedure for Pb isotopes in whole blood by Fe co-precipitation and MC-ICPMS analysis. *Applied Geochemistry*. 2005 4//;20(4):807-13.
107. Hinnert TA HR, Outridge PM, Davis WJ, Simon K, Woolard DR. Interlaboratory comparison of mass spectrometric methods for lead isotopes and trace elements in NIST SRM 1400 Bone Ash. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998;13:963-70.
108. Benkhedda K, Goenaga Infante H, Adams FC. Determination of total lead and lead isotope ratios in natural waters by inductively coupled plasma time-of-

- flight mass spectrometry after flow injection on-line preconcentration. *Analytica Chimica Acta*. 2004 3/24/;506(2):137-44.
109. Sargent M. HR, Harrington C. Guidelines for achieving high accuracy in isotope dilution mass spectrometry (IDMS). Books of Royal Society of Chemistry 2002.
110. Vanhaecke F. WG, Moens L., Dams R., Latkoczy C., Prohaska T., Stingeder G. Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998;13(6):567-71.
111. Becker JS. State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS. *J Anal At Spectrom*. 2002;17:1172-85.
112. Duong TT, Lee BK. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *J Environ Manage*. 2011 Mar;92(3):554-62. PubMed PMID: 20937547.
113. Sun Y, Zhou Q, Xie X, Liu R. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *Journal of Hazardous Materials*. 2010 2/15/;174(1-3):455-62.
114. Luo X-S, Xue Y, Wang Y-L, Cang L, Xu B, Ding J. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. *Chemosphere*. 2015 5//;127:152-7.
115. Tanner P.A. MHL, Yu P.K.N. Fingerprinting metals in urban street dust of Beijing, Shanghai, and Hong Kong. *Environmental Science & Technology*. 2008;42:7111-7.
116. McKenzie ER, Wong CM, Green PG, Kayhanian M, Young TM. Size dependent elemental composition of road-associated particles. *Science of The Total Environment*. 2008 7/15/;398(1-3):145-53.
117. Gustavo González A, Ángeles Herrador M. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2007 3//;26(3):227-38.
118. Iwashita A, Nakajima T, Takanashi H, Ohki A, Fujita Y, Yamashita T. Effect of pretreatment conditions on the determination of major and trace elements in coal fly ash using ICP-AES. *Fuel*. 2006 1//;85(2):257-63.
119. Certificate of Analysis-Certified Reference Material : Trace Metals. Sandy Loam 10 (Sigma Aldrich). Consultado el 09/11/2016 a las 17:02 p.m.
120. Sierra I. GS, Pérez D., Morante S. Análisis instrumental. Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior. 978-84-9745-377-6 NI, editor2010.
121. Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos. . Manual de la Oficina de las Naciones Unidas contra la droga y el delito 2010 [https://www.unodc.org/documents/scientific/Validation_Manual_STNAR41_Ebook_Spdf] Consultado el 30/03/2017 a las 21:20 h.
122. Saeedi M, Li LY, Salmanzadeh M. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. *J Hazard Mater*. 2012 Aug 15;227-228:9-17. PubMed PMID: 22647232.

123. Meza-Figueroa D, De la O-Villanueva M, De la Parra ML. Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México. *Atmospheric Environment*. 2007 11//;41(2):276-88.
124. Rasmussen PE, Subramanian KS, Jessiman BJ. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. *Science of The Total Environment*. 2001 2/21//;267(1–3):125-40.
125. Ordóñez A. LJ, De Miguel E. , Charlesworth S. Distribution of heavy metals in the street dusts and soils of an industrial city in Northern Spain. *Arch Environ Con Tox* 2003;44:160-70.
126. Loska K. CJ, Pelczar J., Wiechuła D., Kwapuliński J. Use of Enrichment, and Contamination Factors Together with Geoaccumulation Indexes to Evaluate the Content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1997;93(1):347-65.
127. Reimann C. DCP. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environmental Science Technology*. 2000;34:5084-91.
128. Nava-Martínez EC, Flores-García E, Espinoza-Gomez H, Wakida FT. Heavy metals pollution in the soil of an irregular urban settlement built on a former dumpsite in the city of Tijuana, Mexico. *Environmental Earth Sciences*. 2011;66(4):1239-45.
129. Wei X, Gao B, Wang P, Zhou H, Lu J. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2015 2//;112:186-92.
130. Ćujić M, Dragović S, Đorđević M, Dragović R, Gajić B. Environmental assessment of heavy metals around the largest coal fired power plant in Serbia. *CATENA*. 2016 4//;139:44-52.
131. Birch G.F. VM, Olmos M. . The Nature and Distribution of Metals in Soils of the Sydney Estuary Catchment, Australia. *Water, Air and Soil Pollution*. 2011;216(1):581-604.
132. Yang Z, Lu W, Long Y, Bao X, Yang Q. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *Journal of Geochemical Exploration*. 2011 1//;108(1):27-38.
133. Kartal Ş, Aydın Z, Tokaloğlu Ş. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of hazardous materials*. 2006 4/30//;132(1):80-9.
134. Chen X, Lu X, Yang G. Sources identification of heavy metals in urban topsoil from inside the Xi'an Second Ringroad, NW China using multivariate statistical methods. *CATENA*. 2012 11//;98:73-8.
135. Mmolawa K.B. LAS, Gaboutloeloe G.K. Assessment of heavy metal pollution in soils along major roadside areas in Botswana *African Journal of Environmental Science and Technology* 2011;5(3):186-96.
136. Al-Khashman OA, Shawabkeh RA. Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan. *Environmental Pollution*. 2006 4//;140(3):387-94.

137. Manta DS, Angelone M, Bellanca A, Neri R, Sprovieri M. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of The Total Environment*. 2002 12/2;/300(1-3):229-43.
138. Wang Q- LX, Pan H. Analysis of heavy metals in the re-suspended road dusts from different functional areas in Xi'an, China. *Enviromental Science Pollution Research*. 2016.
139. Wei B. JF, Li X., Mu S. Heavy metal induced ecological risk in the city of Urumqi, NW China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2010;160:33-45.
140. Zhang D, Pan X, Lee D-J. Potentially harmful metals and metalloids in the urban street dusts of Taipei City. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014 7//;45(4):1727-32.
141. Imtiaz M, Rizwan MS, Xiong S, Li H, Ashraf M, Shahzad SM, et al. Vanadium, recent advancements and research prospects: A review. *Environment International*. 2015 7//;80:79-88.
142. Gummow B. Vanadium: Environmental Pollution and Health Effects A2 - Nriagu, J.O. *Encyclopedia of Environmental Health*. Burlington: Elsevier; 2011. p. 628-36.
143. Day J. P. HM, Robinson M. S. Lead in urban street dust. *Nature*. 1975;253:343-5.
144. European Union risk assessment report. Voluntary risk assessment of copper, copper II sulphate pentahydrate, copper(I)oxide, copper(II)oxide, dicopper chloride trihydroxide. [http://echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp] Consultado el 14/12/2016 a las 11:15 a.m.
145. Hjortenkrans DST, Bergback, B.G., Haggerud, A.V. Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Enviromental Science and Technology*. 2007;41:5224-30.
146. Chandrasekaran A, Ravisankar R, Harikrishnan N, Satapathy KK, Prasad MVR, Kanagasabapathy KV. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India – Spectroscopical approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015 2/25;/137:589-600.
147. Tian H, Cheng K, Wang Y, Zhao D, Lu L, Jia W, et al. Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China. *Atmospheric Environment*. 2012 4//;50:157-63.
148. Galušková I, Mihaljevič M, Borůvka L, Drábek O, Frühauf M, Němeček K. Lead isotope composition and risk elements distribution in urban soils of historically different cities Ostrava and Prague, the Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*. 2014;147:215-21.
149. Heumann K. GS, Rädlinger G., Vogl J. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998;13:1001-8.
150. Begley I. SB. Characterisation and Correction of Instrumental Bias in InductivelyCoupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry for Accurate Measurement ofLead Isotope Ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997;12:395-402.

151. Feldmann I. Jn, Thomas C., Stuewer D. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part II: Analytical figures of merit and first applications. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999;365(5):422-8.
152. Soto Jimenez M.F. HSA, Rankin C.W., Aggarawl J., Ruiz Fernandez A.C., Paez Osuna F., Flegal A.R. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. *Enviromental Science and Technology*. 2006;40:764-70.

APÉNDICE

Tabla 47. Concentraciones de los metales pesados obtenidos en los veinticinco sitios de muestreo dentro del AMM (mg/kg).

<i>Ubicación</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>	<i>V</i>
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Bernardo Reyes	233.1±5.4	191.5±7.3	2595.6±8.4	688.9±2.8	202.8±5.1	132.2±4.7	5.7±0.2	39.2±0.8
Avenida Manuel Barragán y Ciudad Universitaria	103.4±3.4	134.5±3.7	3417.8±75.3	1213.2±6.5	25.8±1.2	97.5±3.2	1.0±0.0	41.8±1.0
Avenida Manuel Barragán frente a Plaza Anáhuac	144.5±6.0	86.5±3.7	2874.8±29.8	811.2±5.9	27.0±1.0	71.6±1.3	1.3±0.1	68.9±3.3
Avenida Manuel Barragán y Avenida Stiva	140.5±4.4	185.3±5.3	2960.8±29.9	912.4±18.3	29.7±0.8	89.0±4.0	1.0±0.1	26.3±1.2
Avenida Benito Juárez y Avenida Los Pinos	72.8±3.3	75.5±2.9	401.1±1.0	458.5±10.3	16.4±0.5	37.9±1.1	1.1±0.0	13.1±0.3
Avenida Cuauhtémoc y Avenida Colón	100.1±2.8	70.9±3.1	343.5±7.0	298.1±0.5	25.7±1.2	44.0±0.3	0.7±0.0	23.4±1.1
Avenida Padre Mier y Avenida Benito Juárez	141.6±6.2	226.4±2.6	614.2±9.0	308.9±0.3	59.5±2.9	70.8±3.1	3.8±0.1	21.1±0.8
Avenida Lázaro Cárdenas frente a Galerías Valle	159.9±5.5	137.2±6.5	448.4±4.9	219.0±5.6	27.6±0.1	60.5±1.5	0.5±0.0	23.5±0.1

Oriente								
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Celulosa	138.9±5.3	95.1±1.8	1562.9±32.5	582.3±11.2	28.5±0.6	49.1±2.0	1.1±0.1	26.1±1.2
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Gonzalitos	119.4±0.7	190.3±6.3	901.2±15.9	543.9±7.8	48.7±0.1	94.5±1.4	0.7±0.0	14.5±0.6
Avenida Paseo de los Leones y Avenida Raúl Rangel Frías	153.9±7.6	55.3±0.1	1629.3±3.9	669.8±18.8	22.9±0.4	67.1±3.3	0.6±0.0	20.4±0.3
Avenida Ruiz Cortines frente a Cemex	68.4±1.4	61.3±2.0	487.3±22.5	510.3±15.3	20.3±0.6	51.1±1.0	1.5±0.0	39.4±1.3
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Antonio Villarreal	220.2±8.0	217.1±0.9	768.6±14.1	745.1±7.6	82.5±0.5	89.6±1.2	3.7±0.1	54.6±0.4
Avenida Ruiz Cortines y Avenida Nemesio García Naranjo	193.4±7.3	106.6±2.5	357.1±7.0	498.5±11.2	43.2±1.4	82.7±3.4	1.5±0.0	27.4±1.2
Avenida Luis Donaldo Colosio y calle Ciprés	169.3±1.3	259.9±2.7	598.7±14.0	842.5±33.5	36.6±1.5	54.7±0.9	0.6±0.0	24.5±0.6
Avenida Bernardo Reyes y calle Plutarco Elías Calles	204.9±1.7	199.3±4.1	1887.1±46.5	411.1±15.1	54.5±1.3	90.1±1.1	1.0±0.1	19.6±0.7
Avenida Rodrigo Gómez y Avenida	151.4±7.4	128.9±1.3	2752.3±104.1	507.3±7.5	28.3±0.0	55.7±1.5	2.3±0.0	15.5±0.0

Raúl Rangel Frías								
Avenida Solidaridad y calle Fidel Velázquez	162.3±3.8	108.8±1.3	4472.7±114.6	713.8±15.2	44.1±0.0	90.8±3.4	3.1±0.1	18.4±0.5
Avenida Servicio Postal y calle Ignacio Zaragoza	88.9±1.0	93.8±0.7	1087.3±40.7	701.0±17.4	40.9±0.2	98.1±3.4	3.7±0.1	72.4±0.5
Avenida de la Juventud frente a Ternium	76.6±1.6	114.0±0.3	1143.4±50.8	962.1±40.0	17.2±0.1	95.0±3.8	0.8±0.0	60.2±0.4
Avenida Cordillera de los Andes y Calle Monte Olimpo	96.5±1.6	180.6±5.8	750.0±3.3	322.2±9.1	34.0±0.6	70.5±0.6	0.9±0.0	31.2±1.3
Avenida Venustiano Carranza frente de la Universidad del Norte	63.1±0.8	311.2±11.0	668.1±10.5	394.4±13.1	15.6±0.7	34.2±0.5	2.3±0.0	41.2±3.1
Avenida Simón Bolívar y calle Lic. José Benítez	94.3±3.3	152.8±0.4	684.9±33.8	302.5±7.3	12.9±0.2	47.0±0.5	1.2±0.1	39.7±0.7
Av. Morones Prieto y calle España	114.9±4.6	174.4±2.0	438.6±19.5	276.2±7.3	14.4±0.4	47.2±1.4	0.6±0.0	34.2±0.3
Avenida Vasconcelos y Calzada San Pedro	105.8±3.9	123.4±1.5	650.4±4.5	301.3±6.2	21.3±0.5	29.3±0.4	0.5±0.0	14.2±0.1
Carretera Saltillo cruce con Avenida Manuel Ordoñez	153.3±7.4	217.1±9.7	462.9±21.5	407.4±10.0	35.6±1.0	26.8±1.0	0.5±0.0	31.2±0.2
Prolongación Hidalgo y calle Porfirio Díaz	61.8±0.6	104.7±0.9	3414.7±45.8	275.9±13.7	17.5±0.7	22.8±1.1	0.5±0.0	10.8±0.1

Av. San Nicolás y calle Vidriera	190.8±7.9	147.3±5.2	919.9±44.8	471.9±20.5	77.5±3.0	77.9±0.8	8.5±0.3	43.9±0.5
Avenida Fundidora y calle Fernando Montes de Oca	102.2±1.7	86.2±3.4	781.1±21.0	379.3±10.3	27.4±1.0	31.9±1.4	0.9±0.0	21.8±0.6
Avenida Chapultepec y calle Francisco Villa	144.0±4.6	164.0±0.7	799.4±23.7	532.2±2.5	35.7±1.6	70.7±0.9	1.1±0.0	19.7±0.7
Avenida Benito Juárez y Avenida Adolfo López Mateos	167.6±3.1	107.6±2.6	505.6±21.5	429.1±7.49	30.6±0.5	27.3±0.1	0.5±0.0	11.7±0.1

Tabla 48. Concentraciones de los metales pesados obtenidos en los sitios de muestreo libres de contaminación (mg/kg).

<i>Ubicación</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>	<i>V</i>
Salinas Victoria	14.0±0.4	0.4±0.04*	105.7±2.8	403.4±2.2	16.4±0.5	12.1±0.0	0.3±0.0	9.6±0.1
Santiago	22.8±0.3	21.8±0.1	131.9±4.7	386.9±4.3	16.5±0.5	25.1±1.2	0.4±0.0	12.4±0.2
Doctor González	12.6±0.2	4.1±0.2	89.3±0.4	339.8±4.4	13.4±0.4	23.3±0.5	0.3±0.0	7.5±0.3
García	11.1±0.0	150.9±1.3	243.6±11.2	268.2±6.0	10.5±0.4	0.02±0.008*	0.5±0.0	39.9±0.1

*Concentraciones obtenidas por el método de adición estándar.